

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
SEDE MANIZALES  
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA,  
ELECTRÓNICA Y COMPUTACIÓN



**SIMULACIÓN MONTE CARLO DE  
PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE  
TRANSPORTE EN SISTEMAS DE  
SUPERREDES DEL TIPO (FM/AFM)<sub>n</sub>**

**MEMORIA DE TESIS DOCTORAL**

**ELISABETH RESTREPO PARRA**

**MANIZALES, MARZO DE 2010**



**SIMULACIÓN MONTE CARLO DE PROPIEDADES  
MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE EN  
SISTEMAS DE SUPERREDES DEL TIPO  
(FM/AFM)<sub>n</sub>**

Memoria de Tesis Doctoral presentada a la Universidad Nacional de  
Colombia como requisito parcial para optar al título de Doctor en  
Ingeniería.

**ELISABETH RESTREPO PARRA**  
Director: **J. FABIAN JURADO**

**GRUPO DE PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS  
MATERIALES  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
MANZIALES 2010**

\_\_\_\_\_  
**ELISABETH RESTREPO PARRA**  
CANDIDATO

\_\_\_\_\_  
**J. FABIAN JURADO**  
DIRECTOR

\_\_\_\_\_  
**COORDINADOR POSGRADO**

Manizales, \_\_\_\_\_, de \_\_\_\_\_ 2010

*A MIS AMADOS HIJOS LAURA Y SERGIO  
TESOROS DE MI VIDA  
A MI QUERIDO JUAN CARLOS  
INSPIRADOR DE TODAS MIS IDEAS*

*Las ciencias no tratan de explicar, incluso apenas tratan de interpretar, construyen modelos principalmente. Por modelo, se entiende una construcción matemática que, con la adición de ciertas interpretaciones verbales, describe los fenómenos observados. La justificación de tal construcción matemática es sólo y precisamente que se espera que funcione.*

**JOHN VON NEUMANN (1903-1957)**  
Matemático húngaro-estadounidense

# Resumen

En este documento de tesis doctoral se presentan los resultados de simulaciones computacionales empleando el método de Monte Carlo y el modelo de Heisenberg clásico, para el estudio de propiedades magnéticas y de transporte de manganitas del tipo perovskita. Para iniciar este trabajo, fue necesario llevar a cabo un estudio del diagrama de fases de la perovskita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , que permitiera obtener los valores de las constantes de interacción entre iones magnéticos. El paso siguiente consistió en realizar un análisis del comportamiento crítico para películas delgadas de  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . A continuación se realizaron los ajustes necesarios en los modelos para ser aplicados a las manganitas del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , en forma de películas delgadas ferromagnéticas y antiferromagnéticas ( $x=1/3$  y  $x=2/3$ ). Tanto para el caso de la capa FM como el de la capa AFM se realizaron estudios de propiedades magnéticas en función de la temperatura, como es el caso de magnetización por sitio, susceptibilidad magnética, energía y calor específico. Posteriormente se analizaron ciclos de histéresis variando la temperatura y parámetros geométricos, y finalmente se llevaron a cabo análisis de la resistividad y la magnetoresistencia en función de la temperatura y del campo magnético externo aplicado. A partir de estos resultados se encontraron las temperaturas de transición de Curie,  $T_c$ , para la capa FM y la temperatura de Néel,  $T_N$ , para la capa antiferromagnética. Una vez desarrollados los estudios de las monocapas FM y AFM se construyeron sistemas de bicapas FM/AFM de manganitas, y se realizaron estudios de propiedades de transporte eléctrico e hysterético, con el fin de encontrar la influencia de parámetros geométricos como los espesores de las capas FM y AFM, la temperatura y el campo magnético externo aplicado. Por último, se realizaron estudios de superredes FM/AFM de  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3)_n$ , observando el compor-

tamiento de la resistividad y el fenómeno de *exchange bias* en dichos sistemas. Entre los resultados más relevantes, se encontró la no influencia del periodo de la red en las propiedades eléctricas, pero la importancia de la relación  $d_{FM}/d_{AFM}$  en dichas propiedades de transporte eléctrico. Finalmente, se estudió el fenómeno de *exchange bias* y su dependencia con respecto al espesor de la capa FM, el número de capas  $n$ , la temperatura de enfriamiento  $T_{fc}$  y el campo de enfriamiento  $H_{fc}$ . A partir de estas simulaciones se construyó un modelo que presenta la dependencia de  $H_{EB}$  con respecto al conjunto de parámetros. Las simulaciones se llevaron a cabo empleando el lenguaje FORTRAN95. Los resultados obtenidos fueron comparados con diversos reportes de la literatura, con el fin de validar los modelos y los algoritmos propuestos.

# Abstract

*In this PhD thesis document, results of computational simulations by using the Monte Carlo method and classical Heisenberg model are presented, in order to study magnetic and electric transport properties. At the beginning of this work, a study of the  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  perovskite phase diagram is carried out, for obtaining the exchange parameters between magnetic ions. The next step consisted in carrying out a critical behaviour analysis of  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  thin films. Following, some needed adjustments in the model for being applied to these manganites, as FM and AFM thin films ( $x=1/3$  and  $x=2/3$ ) were done. For these systems, studies of magnetic properties as magnetization, susceptibility, specific heat and energy as a function of the temperature were carried out. Then, studies of hysteresis loops were done and finally, resistivity and magnetoresistance analysis were carried out as a function of temperature and external magnetic field. From these results, transition temperature as Curie,  $T_c$  and Néel  $T_N$  temperatures were obtained for FM and AFM layers. Once monolayers were studied, the manganites FM/AFM bilayer systems were developed and electrical transport and hysteretic analysis were carried out, in order to find the influence of geometrical parameters as FM and AFM thickness, temperature and external applied magnetic field. Finally, studies of  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3)_n$  superlattices were carried out, observing the resistivity and exchange bias behaviour of these systems. Some of the most relevant results were the insensibility of the exchange bias respect to the number of bilayers, and the importance of the  $d_{\text{FM}}/d_{\text{AFM}}$  relationship on the electrical properties. Last, the exchange bias and its dependence on different parameters as FM layer thickness, number of bilayers, temperature  $T_{fc}$  and field cooling  $H_{fc}$  were analyzed. From these results, a model that includes all of these dependencies was developed. The simulations were carried*

IV

*out by using the FORTRAN95 language. Results were compared with reports in order to validate the models and algorithms proposed*



# Agradecimientos

Al culminar este periodo de mi vida, quiero agradecer profundamente a mi familia, mis dos hijos LAURA Y SERGIO, y a JUAN CARLOS quienes compartieron parte de su tiempo con esta tesis. A ellos con todo amor, dedico este trabajo. Durante este proceso ha sido de gran valor el apoyo y la colaboración del profesor JESUS FABIAN JURADO, quien siempre estuvo presto a escucharme. Tengo además especial gratitud con el profesor JOHANS RESTREPO CÁRDENAS, quien estuvo muy pendiente de mi trabajo, durante sus viajes a esta Institución y mis visitas a la Universidad de Antioquia. Siempre recibí de su parte apoyo y colaboración continua y desinteresada. Así mismo quiero mencionar a todos los integrantes del grupo de Desarrollo de Nuevos Materiales, a los ingenieros físicos GIOVANY OROZCO HERNÁNDEZ, JULIÁN ALBERTO URREA SERNA y CLAUDIA MILENA BEDOYA, quienes me apoyaron en el desarrollo de muchas de las simulaciones, sin su ayuda seguramente hubiese sido más difícil culminar este trabajo. A los estudiantes de maestría en Física JOSE DARIO AGUDELO Y CRISTIAN DAVID SALAZAR, quienes siempre estuvieron prestos a colaborar, a los estudiantes de ingeniería física DAVID ANGULO y LAURA RAMOS por su acompañamiento y ayuda. Al grupo de Propiedades Ópticas de los Materiales, por abrir espacios de discusión en el seminario de dicho grupo. Mi más sincero agradecimiento a mi institución, la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, en especial a la Dirección de Investigaciones de La Sede Manizales - DIMA, que apoyó mi asistencia a los eventos de carácter científico en donde se presentaron diferentes resultados que hacen parte de este trabajo. Son varios los proyectos que apoyaron esta investigación:

(1) Modelamiento y simulación de propiedades magnéticas y de transporte de bicapas del compuesto tipo manganita ( $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ) utilizando el método de Monte Carlo. (Convocatoria Nacional de Investigación 2009 - Modalidad V. Apoyo a Tesis de Posgrado).

(2) Implementación de técnicas de Modelamiento, Procesamiento Digital y simulación para el estudio de sistemas físicos (Convocatoria de Apoyo a Grupos Clasificados C y registrados de la Sede 2009).

(3) Simulación Monte Carlo de las Propiedades Magnéticas y de Transporte en Manganitas del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , (Modalidad 3. Apoyo a Través de proyectos a grupos de investigación en Consolidación - Reconocidos y registrados en el Sistema Nacional de Ciencia y tecnología - Convocatoria Nacional de Investigación 2008).

Finalmente, No puedo olvidar agradecer a la persona que más hizo por mi, mi madre ROSALBA (Q.E.P.D), quien durante todo el tiempo que estuvimos juntas, trabajó con ahínco para labrarme un futuro. A ella, en el lugar que se encuentre, quiero darle mis más inmensos agradecimientos. A todos ellos, mi gratitud infinita porque cada uno aportó un granito de arena, para que este sueño, que alguna vez pareció inalcanzable, se materializara en una feliz realidad.

# Indice

<b>1. Introducción y Antecedentes</b>	<b>1</b>
<b>2. Fundamentación Teórica</b>	<b>10</b>
2.1. Películas Delgadas y Superredes . . . . .	11
2.2. El Magnetismo . . . . .	12
2.3. Propiedades del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	13
2.4. Efecto Jahn Teller . . . . .	17
2.5. Ordenamiento orbital y de carga . . . . .	20
2.6. Anisotropía magnetocristalina . . . . .	21
2.7. Resistividad y Magnetoresistencia . . . . .	24
2.8. Fenómeno de Exchange Bias . . . . .	26
2.9. Modelos de espines . . . . .	28
2.9.1. Modelo de Ising . . . . .	28
2.9.2. Modelo de Heisenberg . . . . .	30
2.9.3. Modelo Cuántico de Heisenberg . . . . .	31
2.10. Técnicas de modelamiento . . . . .	31
2.11. Simulación Monte Carlo . . . . .	33
2.11.1. Muestreo por Importancia . . . . .	34
2.11.2. Proceso de Markov . . . . .	34
2.11.3. Hipótesis de Ergodicidad . . . . .	35
2.11.4. Algoritmo metropolis . . . . .	35
2.12. Comportamiento crítico y exponentes . . . . .	36
<b>3. Modelos Computacionales</b>	<b>38</b>
3.1. Características de los materiales . . . . .	39
3.2. Diseño de las monocapas, bicapas y superredes . . . . .	40

3.3.	Diseño del Hamiltoniano . . . . .	44
3.4.	Cálculo de observables . . . . .	45
3.5.	Parámetros de simulación y relajación del sistema . . . . .	48
3.6.	Modelo para la obtención de magnetoresistencia . . . . .	49
3.7.	Modelo para <i>exchange bias</i> . . . . .	52
<b>4.</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>60</b>
4.1.	Película Delgada Ferromagnética . . . . .	61
4.1.1.	Propiedades térmicas . . . . .	62
4.1.2.	Ciclos de Histéresis . . . . .	72
4.1.3.	Propiedades de Transporte Eléctrico . . . . .	77
4.2.	Película Delgada Antiferromagnética . . . . .	86
4.2.1.	Propiedades térmicas . . . . .	86
4.2.2.	Resistividad . . . . .	88
4.3.	Bicapa FM/AFM . . . . .	90
4.3.1.	Transporte Eléctrico LCMO(FM)/LCMO(AFM) . . . . .	90
4.3.2.	Exchange bias en LCMO(FM)/LCMO(AFM) . . . . .	96
4.4.	Superred FM/AFM . . . . .	108
4.4.1.	Transporte . . . . .	108
4.4.2.	Exchange bias . . . . .	113
<b>5.</b>	<b>Aplicaciones tecnológicas</b>	<b>123</b>
<b>6.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>125</b>
6.1.	Monocapas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ . . . . .	126
6.2.	Monocapas $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . . . . .	127
6.3.	Bicapas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . . . . .	128
6.4.	Multicapas $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3)_n$ . . . . .	129
<b>A.</b>	<b>Diagrama de Fases</b>	<b>132</b>
<b>B.</b>	<b>Exponentes Críticos</b>	<b>140</b>
<b>C.</b>	<b>Parámetros de Intercambio Interfaciales</b>	<b>147</b>
C.1.	$J_{I1} = J_{I2}$ . . . . .	148
C.2.	$J_{I1} \neq J_{I2}$ . . . . .	148

<b>D. Aportes y Perspectivas</b>	<b>152</b>
D.1. Aportes . . . . .	153
D.1.1. Aportes científicos . . . . .	153
D.1.2. Aportes Sociales . . . . .	153
D.2. Perspectivas . . . . .	154
D.2.1. Efecto de entrenamiento . . . . .	154
D.2.2. Influencia de vacancias . . . . .	154
D.2.3. Influencia del dopaje . . . . .	154
D.2.4. Policristalinidad . . . . .	155
D.2.5. Crecimiento del material . . . . .	155
D.2.6. Estudios experimentales . . . . .	155
<b>E. Productos científicos</b>	<b>156</b>
E.1. Proyectos aprobados . . . . .	157
E.2. Artículos científicos . . . . .	157
E.3. Ponencias . . . . .	158
E.4. Registro de software . . . . .	158
E.5. Tesis de Maestría . . . . .	158
E.6. Trabajos de grado . . . . .	159
<b>F. Productos científicos</b>	<b>160</b>

# Indice de figuras

1.1.	Estructura cabeza lectora vista con MGR . . . . .	3
2.1.	(a) Esquema de la estructura cristalina tipo Perovskita de la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (b) Esquema del octaedro formado por los iones de oxígeno que rodean a cada ion de manganeso. . . . .	14
2.2.	Diagrama de Fases de la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [115] . . . . .	15
2.3.	Efecto del campo cristalino octaédrico en los estados de transición del átomo metálico. . . . .	16
2.4.	Esquema de niveles de energía de $Mn$ , $Mn^{4+}$ y $Mn^{3+}$ . . . . .	16
2.5.	Esquema de la regla de acoplamiento de Hund en la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	17
2.6.	Efecto Jahn-Teller sobre los niveles de energía $d$ en el caso de elongación (a la izquierda) y compresión (a la derecha) a lo largo de la dirección $z$ en octaedros $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ en la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	19
2.7.	Distorsión cooperativa JT y red resultante para el caso de la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	20
2.8.	Esquema bidimensional de ordenamiento orbital para el caso de la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , (a) $x=2/3$ , (b) $x=1/2$ y (c) $x=1/3$ . . . . .	21
2.9.	Algunas estructuras magnéticas de las manganitas. Los círculos representan los iones Mn y las flechas la orientación de la proyección sobre el eje- $z$ del espín . . . . .	22

2.10. Representación esquemática de un plano base octaédrica. Se ilustran los orbitales $p$ de los iones en las cuatro esquinas y los orbitales $d$ correspondientes al átomo central, (a-b) simetría $e_g$ y (c) simetría $t_{2g}$ . . . . .	25
2.11. Gráfica del ciclo de Histéresis presentando corrimiento. . . . .	27
2.12. Técnicas de modelamiento de materiales más comunes. . . . .	32
3.1. Representación esquemática de las condiciones de frontera (a) para 1D. (b) para 2D . . . . .	41
3.2. Esquema de las películas delgadas simuladas, donde se pueden observar los tres tipos de iones con diferentes distribuciones (a) FM (b) AFM. Estas figuras se obtuvieron empleando el programa Pov-Ray, utilizando las posiciones reticulares generadas durante la construcción de las capas FM y AFM. . . . .	53
3.3. Bicapas FM/ AFM con interface abrupta, empleadas en las simulaciones a) bicapa para el modelo genérico b) bicapa del tipo $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . Estas figuras se obtuvieron empleando el programa Pov-Ray, utilizando las posiciones reticulares generadas durante la construcción de las bicapas mencionadas. . . . .	54
3.4. Bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ con interface rugosa	55
3.5. (a) Esquema de crecimiento de películas delgadas. (b) esquema de relajación. los iones buscan trasladarse a posiciones menos energéticas . . . . .	55
3.6. Multicapa $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3)_n$ empleadas en las simulaciones . . . . .	56
3.7. Esquema de distribución de espines para el caso de una película de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ cuando se encuentra en la fase ferromagnética. Se puede observar un ordenamiento orbital en esta fase. . . . .	57
3.8. Dependencia temporal (mcs) de (a) la energía, (b) la magnetización . . . . .	57
3.9. Esquema del desplazamiento (salto) electrónico en una muestra para el caso (a) $T > T_c$ (b) $T < T_c$ . . . . .	58
3.10. Diagrama de flujo del modelo para la obtención de la resistividad	59
3.11. Esquema del modelo de interacción interfacial de Kiwi para bicapas FM/AFM . . . . .	59

4.1.	Dependencia del módulo de la magnetización por sitio magnético con la temperatura para una muestra de tamaño $L=30$ c.a. (celdas unidad) y $d_{FM}=9$ c.a. ( $\approx 3.5$ nm) con las respectivas contribuciones de las redes de iones $Mn^{3+}$ y $Mn^{4+}$ . . . . .	62
4.2.	Curvas en función de la temperatura para algunos tamaños del sistema escogidos, con un espesor $d_{FM}=9$ c.a. (a) energía del sistema (b) calor específico. . . . .	64
4.3.	Curvas en función de la temperatura para algunos tamaños del sistema escogidos, con un espesor $d_{FM}=9$ c.a. (a) magnetización por sitio magnético (b) susceptibilidad magnética. . . .	65
4.4.	Representación gráfica de la temperatura crítica en función del inverso del tamaño de la muestra ( $1/L$ ), tanto para la susceptibilidad magnética como para el calor específico . . . .	66
4.5.	Curvas de magnetización en función de la temperatura para diferentes espesores $d_{FM}$ del sistema, con $L=30$ c.a. . . . .	68
4.6.	Curvas en función de la temperatura para varios espesores del sistema con $L=30$ c.a. (a) susceptibilidad magnética (b) calor específico. . . . .	69
4.7.	Curvas de magnetización en función de la temperatura variando el campo magnético externo aplicado, con $L=30$ c.a. y $d=9$ c.a. . . . .	70
4.8.	(a) Curvas de susceptibilidad en función de la temperatura variando el campo magnético externo aplicado, con $L=30$ c.a. y $d=9$ c.u. (b) Temperatura crítica $T_c$ para diferentes campos magnéticos aplicados y $d=6$ c.u. . . . .	71
4.9.	Ciclos de histéresis variando el tamaño de la muestra, con $d=9$ c.u. y $T=200$ K. . . . .	72
4.10.	Ciclos de histéresis variando el espesor de la película, con $L=30$ c.u. y $T=200$ K. . . . .	73
4.11.	Ciclos de histéresis variando la temperatura, con $L=30$ c.u. y $d=9$ c.u. . . . .	74
4.12.	Magnetización remanente en función de la temperatura para muestras con $L=30$ c.u. y $d_{FM}=9$ c.u. La línea es el ajuste de acuerdo a la ecuación 4.1. . . . .	75
4.13.	Campo coercitivo en función de la temperatura para muestras con $L=30$ c.u. y $d_{FM}=9$ c.u. La línea muestra el ajuste de los puntos a la ecuación 4.2. . . . .	76



4.14. Resistividad teórica $\rho$ como función de la temperatura $T$ variando el campo magnético aplicado para muestras con $L=30$ c.u. y $d_{FM}=9$ c.u. La línea indica la temperatura de transición Paramagnético-Ferromagnético, $T_c$ . . . . .	77
4.15. Magnetorresistencia como función de la temperatura $T$ , variando el campo magnético externo aplicado, para muestras con $L=30$ c.u. y $d_{FM}=9$ c.u. . . . .	78
4.16. Resistividad normalizada como función de la temperatura para diferentes valores del campo magnético externo aplicado $H$ , para $L=30$ c.u. . . . .	81
4.17. Resistividad en función del inverso del espesor de la película FM $1/d_{FM}$ . . . . .	82
4.18. Resistividad normalizada como función del campo magnético externo aplicado $H$ , variando la temperatura para una película FM con espesor $d_{FM}=6$ . . . . .	83
4.19. Calor específico como función de la temperatura $T$ , variando el espesor de la película antiferromagnética $d_{AFM}$ , para un tamaño de muestra $L=30$ c.u. . . . .	86
4.20. Calor específico como función de la temperatura $T$ variando el campo magnético externo aplicado, para $L=30$ c.u. y $d_{AFM}=6$ c.u. . . . .	87
4.21. Resistividad teórica $\rho$ como función de la temperatura $T$ variando el espesor de la capa AFM $d_{AFM}$ , con $L=30$ c.u. . . . .	88
4.22. Resistividad teórica $\rho$ a $T=50$ K, variando el espesor de la capa AFM $d_{AFM}$ , con $L=30$ c.u. . . . .	89
4.23. Resistividad teórica $\rho$ como función de la temperatura $T$ (a) variando el espesor de la capa FM (b) Variando el espesor de la capa AFM. . . . .	91
4.24. Resistividad teórica $\rho$ y magnetoresistencia para bicapas FM/AFM variando el campo magnético aplicado, para diferentes espesores de la capa FM. . . . .	92
4.25. Resistividad teórica $\rho$ en función del campo magnético a diferentes temperaturas, para $L=30$ c.u. . . . .	94
4.26. Dependencia térmica del calor específico para las películas genéricas FM y AFM. Esta dependencia se estudió para cada película independiente. . . . .	97
4.27. Corrimiento de los ciclos de histéresis para diferentes espesores de la capa AFM. En este caso $d_{FM}=4$ y $T=60$ K. . . . .	98

4.28. Corrimiento de los ciclos de histéresis para diferentes espesores de la capa AFM en una bicapa LCMO(FM)/LCMO(AFM). En este caso $d_{FM}=6$ y $T=60$ K. . . . .	99
4.29. Corrimiento de los ciclos de histéresis para diferentes espesores de la capa FM en una bicapa LCMO(FM)/LCMO(AFM). En este caso $d_{AFM}=6$ y $T=60$ K. . . . .	100
4.30. Evolución del campo $H_{EB}$ con el espesor de la capa FM $d_{FM}$ a $T=60$ K y manteniendo el espesor de la capa AFM constante en $d_{AFM}=4$ . La línea sólida corresponde a la eq. (4.12) . . .	101
4.31. Dependencia del campo coercitivo con respecto al espesor de la capa FM a una temperatura $T=60$ K y manteniendo el espesor de la capa AFM constante en $d_{AFM}=4$ . ¿La línea sólida corresponde a la eq. (4.13) . . . . .	101
4.32. Dependencia de $H_c$ y $H_{EB}$ con la temperatura para $d_{FM}=d_{AFM}=4$ capas atómicas para la bicapa genérica y $d_{FM}=d_{AFM}=6$ para la bicapa LCMO(FM)/LCMO(AFM). La línea sólida es una guía para el ojo. . . . .	103
4.33. Dependencia de la rugosidad con respecto al número de pasos de relajación para diferentes números de pulsos. Se observa el comportamiento cinético de la rugosidad. . . . .	104
4.34. Ciclos de histéresis para diferentes valores de tiempo de relajación escogidos a una temperatura $T=200$ K. . . . .	105
4.35. Campos coercitivos izquierdo, derecho y total como función de los pasos de relajación. . . . .	106
4.36. Exchange bias como función del número de pasos de relajación. . . . .	107
4.37. Resistividad en función de la temperatura para algunos periodos de bicapas escogidos, con $d_{FM}=9$ y $d_{AFM}=6$ . . . . .	109
4.38. Resistividad en función de la temperatura para un espesor de la capa AFM constante en $d_{AFM}=6$ y para algunos espesores de la capa FM $d_{FM}$ seleccionados. . . . .	110
4.39. Magnetoresistencia en función de la temperatura para un espesor de la capa AFM constante en $d_{AFM}=6$ y para algunos espesores de la capa FM $d_{FM}$ seleccionados. . . . .	111
4.40. Resistividad en función del campo magnético para algunas temperaturas seleccionadas, con $d_{AFM}=6$ c.a. y $d_{FM}=9$ c.a. seleccionados . . . . .	112
4.41. Ciclos de histéresis para diferentes números de bicapas, con $d_{AFM}=6$ , $d_{FM}=9$ , $H_f=10$ kOe y $T_f=50$ K. . . . .	113

4.42. Ciclos de histéresis para diferentes números de bicapas con $d_{AFM}=6$ , $d_{FM}=9$ , $H_f=10$ kOe y $T_f = 50$ K. . . . .	114
4.43. Ciclos de histéresis para 1 y 16 bicapas con $d_{AFM}=6$ , $d_{FM}=9$ , $H_f=10$ kOe y $T_f=50$ K. . . . .	115
4.44. Ciclos de histéresis para 2 bicapas variando el espesor de la capa AFM, $d_{AFM}$ , $d_{FM}=9$ , $H_{fc}=10$ kOe y $T_{fc}=50$ K. . . . .	116
4.45. Ciclos de histéresis para 8 bicapas con $d_{AFM}=12$ , $d_{FM}=9$ , $H_{fc}=10$ kOe variando la temperatura de enfriamiento $T_{fc}$ . . . . .	119
4.46. (a) $H_{EB}$ variando la temperatura de enfriamiento para $T_{fc}=50$ K (b) $H_c$ variando la temperatura de enfriamiento para $H_{fc}=10$ kOe. . . . .	120
4.47. Ciclos de histéresis para 8 bicapas con $d_{AFM}=12$ , $d_{FM}=9$ , $T_{fc}=50$ K y diferentes valores del campo de enfriamiento $H_{fc}$ . . . . .	121
4.48. (a) $H_{EB}$ variando el campo de enfriamiento para $T_{fc}=50$ K (b) $H_c$ variando el campo de enfriamiento para $H_{fc}=10$ kOe. . . . .	122
A.1. Calor específico en función de la temperatura para diferentes concentraciones de calcio. . . . .	135
A.2. Diagrama de fases obtenido utilizando las integrales de superintercambio indicadas en la tabla A.1. . . . .	136
B.1. Magnetización y susceptibilidad magnética en función de la temperatura para películas delgadas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ con $L=12$ y $d_{FM}=9$ . . . . .	142
B.2. Pendiente máxima del cuarto cumulante de la magnetización, $\text{Ln}(m)$ y $\text{Ln}(m)^2$ como función de la temperatura, donde se promedian las pendientes para obtener $1/\nu$ . . . . .	143
B.3. Dependencia de $T(\chi_{max})$ y $T(C_{max})$ con $L^{-1/\nu}$ . El intercepto corresponde a $T(\infty)$ . . . . .	144
B.4. Gráfica $\text{Log} - \text{Log}$ de la magnetización evaluada en $T(\infty)$ como función del espesor de las películas. Aquí se determinó el exponente crítico $\beta$ . . . . .	144
B.5. Gráfica $\text{Log} - \text{Log}$ de $\chi_{max}$ como función del espesor $d_{FM}$ para determinar el exponente crítico $\gamma$ . . . . .	145
B.6. Gráfica $\text{Log} - \text{log}$ de $C_{max}$ como función del espesor $d_{FM}$ para determinar el exponente crítico $\alpha$ . . . . .	145

- C.1. Componente  $x$  de la magnetización por sitio versus el campo magnético aplicado, para  $J_{I1} = J_{I2} = J_I$ . . . . . 149
- C.2. Componente  $x$  de la magnetización por sitio versus el campo magnético aplicado, para  $J_{I1} \neq J_{I2} = J_I$ . . . . . 150
- C.3. Campo de exchange bias como función de  $J_{I1}/J_{AFM}$ . . . . . 151

# Indice de tablas

2.1. Diferentes teorías empleadas para modelar el fenómeno de <i>Ex-change Bias</i> . . . . .	29
3.1. Parámetros para la simulación de bicapas genéricas. . . . .	45
3.2. Parámetros para la simulación de bicapas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . . . . .	46
A.1. Valores de los parámetros de intercambio y constantes de anisotropía para simular diferentes fases del compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	134
B.1. Comparación de los exponentes críticos obtenidos para el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , con diferentes reportes de la literatura. . . . .	146



# Capítulo 1

## Introducción y An- tecedentes

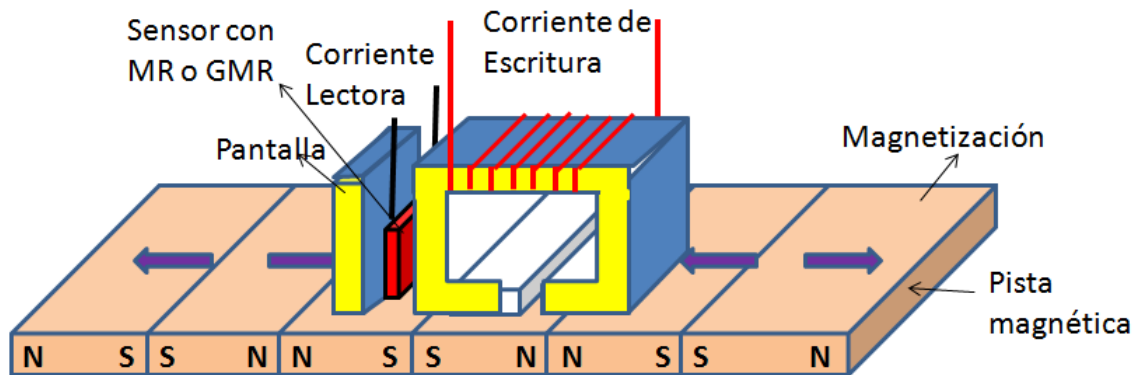
*La verdadera ciencia enseña,  
sobre todo, a dudar y a ser ignorante.  
Miguel de Unamuno*

Los avances actuales en la investigación de nuevos materiales han dado lugar a mejoras sustanciales en la preparación de nanomateriales magnéticos para su aplicación en diversas áreas tecnológicas [1, 2]. El control a escala nanométrica de los procesos de preparación y caracterización ha conducido no sólo al desarrollo de nuevos materiales con propiedades singulares, sino también al mejor entendimiento de los fenómenos físicos que presentan.[3, 4, 5]. Los nanomateriales magnéticos han sido estudiados durante más de 50 años,[6] pero aún requieren un mayor estudio, no sólo desde el punto de vista tecnológico, sino también atendiendo a elementos fundamentales relacionadas con la física de ciertos fenómenos observados. En general, una de las aplicaciones futuras más importantes es el mejor desempeño en la grabación magnética y en el desarrollo de materiales magnéticos blandos y duros.

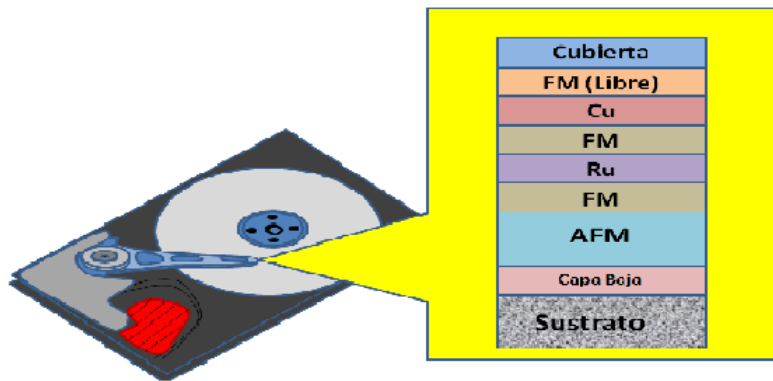
El incremento en las actividades de investigación en materiales magnéticos se dio en 1990 con la observación del fenómeno de magnetorresistencia (MR). La MR fue encontrada especialmente en películas delgadas de materiales con propiedades magnéticas. Por esta razón gran parte de la comunidad científica se dedicó al estudio tanto teórico como experimental de diferentes tipos de materiales magnéticos en forma de películas delgadas, multicapas, nanopartículas, superredes, etc., analizando propiedades magnéticas y de transporte tales como magnetización, susceptibilidad, calor específico, resistividad, curvas de histéresis, magnetorresistencia gigante (GMR) y magnetorresistencia colosal (CMR) en función de parámetros externos tales como temperatura, campo magnético, espesor y parámetros del proceso como la presión y precursores [7, 8]. También se han realizado estudios de parámetros fundamentales en las manganitas como las integrales de intercambio entre iones magnéticos, los exponentes críticos y el exchange bias, fundamental en las interfaces entre películas de diferente comportamiento magnético (FM/AFM) [9, 10]. Dentro de los nanomateriales más empleados, los sistemas de multicapas basados en monocapas ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AFM), acopladas magnéticamente a través de una interface, han sido de gran interés, no solo desde el punto de vista básico para entender propiedades como el exchange bias y la magnetorresistencia, si no también desde el punto de vista aplicado para el desarrollo de nuevos dispositivos espintrónicos



tales como las válvulas de espín empleadas en sensores magnéticos y cabezas magnéticas lectoras. En la figura 1 se muestran algunas aplicaciones de estos sistemas [11, 12].



(a)



(b)

Figura 1.1: (a) Estructura de una cabeza lectora empleando el fenómeno de MGR. (b) Cabeza lectora

Como ejemplo de este tipo de sistemas, las manganitas presentan cada vez más interés para la comunidad científica, debido a su comportamiento poco usual en presencia de campos magnéticos relativamente pequeños y a la gran variedad de fases magnéticas y electrónicas que se pueden obtener según su diagrama de fase. Las manganitas son miembros de un amplio conjunto

de compuestos donde los efectos de correlaciones entre electrones juegan un papel importante, de ahí el nombre de sistemas fuertemente correlacionados. En particular, las manganitas del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  constituyen uno de los compuestos más estudiados. Algunas de las razones para su popularidad son sus propiedades magnéticas y de transporte, en especial, su efecto de magnetorresistencia robusta, mayor que en otros materiales también muy estudiados como la magnetita y la maghemita, y la facilidad de obtener una fase FM ó AFM, para efectos de estudios en superredes, dependiendo de la concentración de Calcio [13, 14].

Una superred magnética o multicapa, consiste en un arreglo secuencial alternado de capas de un material magnético y uno no magnético con espesores en la escala de nanómetros, dentro del rango de longitud característica de la interacción magnética entre capas de la superred [1]. Estas heteroestructuras exhiben comportamientos nuevos e interesantes en sus propiedades eléctricas, magnéticas y de transporte. El entendimiento de estas propiedades se fundamenta en el espín de los electrones, de tal forma que el flujo de los electrones puede ser controlado por medio de campos magnéticos externos. El estudio de la influencia del espín electrónico sobre las propiedades magnéticas y de transporte de los sólidos se ha denominado espintrónica o magnetoelectrónica, que es totalmente diferente a la muy conocida electrónica, que se encarga de estudiar los efectos sobre las propiedades de transporte de los sólidos que dependen de la carga del electrón [2].

Las manganitas del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  han sido producidas experimentalmente por diferentes técnicas. Estas técnicas incluyen ablación láser [15, 16, 17, 18, 19], deposición química en fase vapor [20] y spray pirólisis [21], entre otros. En la literatura se han reportado estudios de diferentes propiedades de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Algunos de los trabajos más importantes que se reportaron inicialmente sobre estos materiales fueron publicados por S. V. Pietambaram et al y M. Ziese et al [22, 23], presentando estudios de resistividad y magnetorresistencia para diferentes estequiometrías. Posteriormente se reportaron otros trabajos que incluían el estudio de inhomogeneidades y su influencia en propiedades eléctricas y magnéticas, propiedades de magnetotransporte en función del espesor y del tipo de sustrato y propiedades microestructurales entre otros [24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. Además de investigaciones de manganitas en forma de películas delgadas, se han realizado estudios experimentales de películas en multicapas y superredes de la fase FM  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{LaMnO}_3$  y la fase AFM  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ , variando el espesor y el número de ca-

pas, estudiando propiedades de magnetotransporte, GMR y Exchange bias [33, 34, 35].

Pero el experimento por sí solo es insuficiente para comprender la fundamentación física de los resultados obtenidos y para realizar un análisis menos descriptivo. El modelamiento y la teoría son esenciales y necesarias para un completo entendimiento del comportamiento de las películas delgadas, no sólo porque dan las bases matemáticas para su comprensión sino también porque reducen tiempo y costo en la realización de experimentos.

Entre las diferentes aproximaciones que se pueden emplear para el estudio de sistemas de superredes se puede mencionar el método de simulación Monte Carlo basado en la exploración, mediante el empleo de números aleatorios, del espacio de fases del sistema y llevar a cabo cálculos de promedios estadísticos dentro del formalismo de una colectividad canónica. Así mismo dentro de los modelos teóricos más utilizados para describir las interacciones en este tipo de sistemas, se cuenta con los modelos de Ising y Heisenberg. Así, el modelamiento de tales sistemas permite dar luces acerca de los mecanismos que gobiernan fenómenos como el de exchange bias, el cual sigue siendo actualmente motivo de debate y controversia. Por otro lado, se ha encontrado que algunos sistemas de superredes, por ejemplo aquellos basados en manganitas, en forma de capas delgadas, multicapas y superredes, poseen un comportamiento magnetorresistivo mucho mayor, que los llevan a tener aplicaciones importantes, tales como una mayor densidad de almacenamiento magnético, que el material en bloque ó bulto (*bulk*).

Inicialmente para llevar a cabo estos modelamientos, el modelo de Ising junto con el método de Monte Carlo han tenido gran auge. Uno de los primeros estudios fue reportado en 1974 por K. Binder [36] quien estudió la magnetización promedio como una función de la temperatura de películas delgadas para varios espesores. En este trabajo además se realizó un estudio del efecto de tamaño finito y leyes de escalamiento. K. Binder y P. Landau, en 1985 [37] emplearon redes cúbicas simples tipo Ising y el algoritmo de Monte Carlo con geometría de películas delgadas del orden de 40 capas atómicas de espesor, determinando el intercambio entre vecinos *FM* y *AFM* de los espines. C. D. Wentworth y Y. L. Wang en 1990 [38] presentaron un simple modelo de un material de composición altamente modulado con estructura de superredes usando teoría de campo medio y simulaciones Monte Carlo, comparando los resultados por ambos métodos. El modelo tiene interacciones Ising de primeros vecinos, modulados para reflejar la estructura de la superred. Además, obtuvieron diagramas de fases para sistemas en dos

y tres dimensiones, comparando los resultados en dos dimensiones con los reportados experimentalmente. Existen además otros trabajos recientes tales como los realizados por T. Iwashita y sus colaboradores en 2007 [39] quienes utilizaron modelos de Ising de sistemas con interacción de espines de dos-tres y cuatro-cuatro sitios para determinar la magnetización, el calor específico y la temperatura de Curie, por medio de modelos Monte Carlo. Ezequiel V. Albano et al en 2007 [40] realizaron modelos 2-D de sistemas magnéticos Ising confinados en una geometría  $Lxd$  ( $L \ll d$ ), siendo  $d$  el espesor y el  $L$  la dimensión lineal del sustrato, en presencia de campos magnéticos actuando en direcciones opuestas de  $d$ , exhibiendo una interfase entre dominios con diferentes orientaciones que corren paralelas a las paredes. J. Mazo-Zuluaga y J. Restrepo en 2006 [41] llevaron a cabo estudios de propiedades magnéticas de películas delgadas de magnetitas por medio del método de Monte Carlo y el modelo Ising. Las películas tenían dimensiones  $LxLxd$  y se emplearon condiciones de frontera semi-periódicas. Los resultados presentan una dependencia de la ley de potencia de la temperatura crítica con el espesor de las películas delgadas. Otros trabajos actuales son reportados por A. Zaim et al [42] y J. B. Santos-Filho et al [43] en 2007, quienes simulon redes cúbicas simples empleando algoritmos de Monte Carlo y de Wolf para obtener propiedades magnéticas y parámetros termodinámicos. En la literatura se encuentran además trabajos que reflejan con mayor exactitud el comportamiento de los espines [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53], que en ausencia de campo pueden tener cualquier orientación en el espacio tridimensional. Es por esto que se decidió emplear el modelo de Heisenberg y la técnica de Monte Carlo, variando el tamaño de la red y el espesor, estudiando propiedades magnéticas, de transporte eléctrico y ciclos de histéresis en función tanto de la temperatura como del campo magnético externo. Ahora bien, con referencia al fenómeno de MR, en los últimos tiempos se han realizado algunos estudios importantes al respecto. La MR se refiere a un relativo cambio en la resistividad eléctrica de un material al aplicar un campo magnético externo. La GMR fue descubierta durante el crecimiento epitaxial de capas en forma de sandwich de Fe/Cr/Fe orientadas en (100) [54] y multicapas Fe/Cr [55] pero los efectos fueron modestos a temperatura ambiente. Poco después se descubrió un efecto similar en multicapas Fe/Cr policristalinas crecidas por pulverización catódica ó "sputtering" [56]. Posteriormente se encontró una gran MR a temperatura ambiente en multicapas de Co/Cu y similares [57, 58, 59]. En otros trabajos se observaron fenómenos de GMR en una variedad de sistemas granulares inhomogéneos (clusters y aleaciones)

comprendidos predominantemente de Fe, Co, Ni y otras aleaciones de Cu, Ag y Au [60, 61, 62, 63]. En el caso de sistemas magnéticos granulares, donde los granos ferromagnéticos (e.g., Fe, Co, Ni etc.) se encuentran embebidos en una matriz aislante, las propiedades microscópicas dependen del volumen de la fracción metálica  $x$ , el tamaño de grano y la distancia intergranular. Cuando la orientación relativa de granos es antiparalela, esto resulta en una conducción máxima. Cuando los granos antiparalelos son forzados a ser paralelos por aplicación de un campo magnético, la conducción aumenta y se presenta una fuerte MR [64, 65, 67]. Por otro lado, en multicapas magnéticas la dependencia de la dispersión de los espines en las interfaces es responsable del efecto de MR [68]. Grunberg et al. (1986) [69] observaron MR en multicapas de películas delgadas compuestas por dos capas de Fe y una capa de Cr entre ellas. El reporte de Grunberg no fue notorio por la mayoría de los investigadores hasta que Baibich et al. (1988) [55] independientemente observó una caída en la resistividad de al menos 50 por ciento en multicapas artificialmente formadas por aplicación de campo magnético externo que denominó GMR. Parkin et al. (1995) [70] encontró que la orientación relativa de los momentos magnéticos de dos capas de Co vecinos (magnéticos) depende del espesor de las capas no magnéticas de Cu. Fert y Campbell (1976) [71] dieron una explicación simple de GMR por mapeo de corrientes eléctricas que fluyen a través de multicapas magnéticas. Ellos consideraron tricapas con dos capas magnéticas separadas por una capa no magnética. A medida que la GMR se presenta, se descubrió que los espines de los electrones se conservan a una distancia de cientos de nanómetros, que es mayor que el espesor de las multicapas típicas. Se puede asumir entonces que la corriente eléctrica en la tricapa fluye en dos canales, uno correspondiente a la proyección del espín hacia arriba y el otro debido a la proyección del espín hacia abajo [72, 73]. Ya que los canales son independientes, esto se puede considerar como dos alambres conectados en paralelo. El segundo ingrediente esencial es que los electrones con proyección de espín paralelo y antiparalelo a la magnetización de la capa FM poseen diferentes tasas de dispersión dentro del ferromagneto. Se han desarrollado algunos modelos teóricos, pero la mayoría de ellos se basan en el modelo pionero de la conducción eléctrica en ferromagnetos (FM) propuestos por Mott [74]. Mott realizó la hipótesis que la corriente eléctrica en materiales FM es llevada independientemente en dos canales de conducción que corresponden predominantemente a los electrones  $sp$  con espín hacia arriba y hacia abajo. Estos electrones están en un amplio rango de bandas de energía con baja masa efectiva. Una revisión extensiva

sobre todos los aspectos del efecto de GMR es dada por Tsymbal y Pettifor (2001) [75]. Otros materiales magnetoresistivos que han llamado la atención en la última década son las perovskitas manganitas intrínsecamente laminada ( $ABO_3$ ) de la forma  $RE_{1-x}AExMnO_3$ , donde RE es una tierra rara trivalente e.g. La, Pr, Nd etc. y AE es una tierra alcalina divalente e.g. Ca, Ba, Sr etc. En 1989 Kusters et al [76] presentaron un estudio de  $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$ , graficando la resistividad en función de la temperatura para diferentes campos magnéticos, lo que reveló un gran efecto de MR en estos compuestos. Chahara et al. (1993) [77], von Helmholtz et al. (1993) [78] y Jin et al. (1994) [79] observaron una MR alta en estas manganitas dopadas con tierras raras (en bloque y en películas) en campos magnéticos de varias teslas [ 6 T]. Posteriormente, se empleó el término colosal. De-Hua Han et al en 1997 [80], realizaron estudios del efecto de la morfología de superficie/interface en la (GMR) y sensibilidad de campo magnético de películas de válvulas de espín de NiFe/Co/Cu/Co/NiFe/NiO/Si y Co/Cu/Co/NiO/Si. Y. Tokura y Y. Tomioka en 1999 [81] presentaron características fundamentales de CMR en manganitas con estructura tipo perovskita. La principal ventaja de las perovskitas es la capacidad de controlar el llenado de bandas y el ancho de bandas. Se tomó como primer ejemplo el caso de la manganita  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  cuya magnetoresistencia cerca de  $T_c$  puede ser descrita por el modelo canónico del doble intercambio. S.G. Brasov et al en 2000 [82] estudiaron la CMR de manganitas  $La_{0.82}Ca_{0.18}MnO_3$  y  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$  policristalinas. Se midió la susceptibilidad magnética para varias muestras y se encontraron las transiciones de fase magnéticas a temperatura de  $T_C = 266$  K y  $T_N = 165$  para  $La_{0.82}Ca_{0.18}MnO_3$  y  $T_c = 185$  K y  $T_N = 105$  para  $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ . Los resultados obtenidos estuvieron acordes con reportes de la literatura. Posterior a estos trabajos, se presentaron otros reportes de estudios de GMR y CMR en óxidos de manganeso, mostrando además fenómenos adjuntos tales como ordenamiento de carga, transiciones metal-aislador, ordenamiento de orbitales, acoplamientos, etc. [83, 84, 85, 86, 87, 88, 89]. Pero los fenómenos de GMR y CMR no han sido los únicos que han atraído la atención de la comunidad científica para estudiar materiales magnéticos en forma de películas delgadas, multicapas y superredes; otro factor importante es el Exchange bias (polarización o anisotropía de intercambio). Cuando materiales con interfaces ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AFM) son enfriados hasta alcanzar temperaturas mayores de la temperatura de Néel  $T_N$ , del material AFM, y por debajo de la temperatura de Curie  $T_c$  del material FM, se induce una anisotropía (Exchange Bias) en el material FM. El Exchange bias ( $H_{EB}$ )

es uno de los fenómenos asociados con la anisotropía de intercambio creada entre la interface FM-AFM. Esta anisotropía fue descubierta en 1956 por Meiklejohn y Bean cuando estaban estudiando partículas de Co embebidas en sus óxidos AFM nativos de CoO [90]. Algunas posibles aplicaciones de este efecto incluyen imanes permanentes [91], medios magnéticos de grabación [92, 93] o estabilizadores de dominios en cabezas de grabación basadas en MR anisotrópica [94]. Sin embargo, se produjo una reducción en el campo de saturación para observar el fenómeno de GMR en sistemas con EB [95], comparado con sistemas estándares en multicapas [96], lo que redujo por un tiempo el interés en estos fenómenos [97]. Posteriormente, diferentes autores realizaron algunos trabajos para determinar el  $EB$  de manganitas en forma de multicapas y superredes [98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107]. Todo lo anterior nos ha motivado a proponer en este trabajo la simulación mediante el método de Monte Carlo de las propiedades magnéticas y de transporte de sistemas de superredes del tipo (FM/AFM) $_n$  en forma genérica, y buscar finalmente un acercamiento de dicho estudio genérico al estudio particular de superredes basadas en manganitas del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . Finalmente, se plantea realizar una contribución al entendimiento de los posibles orígenes físicos del fenómeno de  $H_{EB}$  en este tipo de sistemas. Los resultados obtenidos por la simulación serán comparados con resultados reportados en la literatura y resultados experimentales obtenidos por el grupo de investigación.

# Capítulo 2

## Fundamentación Teórica



*Lo que sabemos es una gota de agua,  
lo que ignoramos es el océano.  
Isaac Newton*

## 2.1. Películas Delgadas y Superredes

Ha sido exitosa la experticia alcanzada en el crecimiento de películas delgadas superconductoras de alta calidad y alta de temperatura crítica  $T_c$  con estructura tipo Perovskita en los últimos años, empleando tecnologías tales como sputtering, deposición por láser pulsado y molecular beam epitaxi - MBE [108, 109, 110]. Algunas de las ventajas de las películas delgadas consisten en la posibilidad de estudiar cristales con alta perfección y con una cantidad controlada de límites de grano y defectos. Una combinación de los efectos de tamaño y proximidad son utilizados en la fabricación y estudio de superredes (o multicapas). Una superred es un compuesto artificial donde se depositan películas de dos o más materiales formando una estructura periódica [111]. Las propiedades de este sistema dependen no solo de ambos materiales sino también del espesor de las películas individuales y de la interacción entre ellas. Las multicapas artificialmente diseñadas han sido un campo de investigación extremadamente activo durante las últimas décadas. Se han combinado materiales metálicos, aislantes y semiconductores. Se han fabricado sobre la base de materiales superconductores, magnéticos, ferroeléctricos y óxidos entre otros.

Básicamente se han probado muchas combinaciones obteniéndose, a veces, resultados sorprendentes como es el caso de la magnetorresistencia gigante (GMR), en donde la resistencia eléctrica del material es mucho más dependiente del campo magnético que en cualquiera de los materiales originales. ¿Cómo se fabrica una superred o una multicapa? La respuesta comienza de una forma relativamente simple. Lo único que hace falta es evaporar el material y condensar los vapores sobre la superficie donde se quiere formar la película, de una manera parecida a como la humedad se condensa en una ventana fría cuando se está hirviendo agua. Sin embargo, el proceso no es tan simple como este ejemplo. En primer lugar, la evaporación se debe realizar en alto vacío si se quiere tener control sobre la pureza del material depositado y que éste no reaccione con el oxígeno del aire, por ejemplo. El vacío mínimo necesario es el correspondiente a una presión de aproximadamente  $10^{-7}$  Torr (1 Torr = 1mmHg, milímetro de mercurio) o sea unas 10000 millones

de veces más pequeña que la presión atmosférica. En segundo lugar, las temperaturas necesarias para evaporar un material metálico son, salvo algunas excepciones, del orden de los  $1000^{\circ}\text{C}$ , muy superiores a las necesarias para evaporar agua. La forma usual de hacer esto es colocar el material a ser evaporado en una cámara de reacción, a través de la cual se hace circular una corriente eléctrica que lo calienta llevándolo a la temperatura de fusión y/o evaporación (dependiendo de la técnica específica). Estas técnicas son en la actualidad de rutina en muchos laboratorios y permiten depositar películas de un espectro amplio de materiales [111].

## 2.2. El Magnetismo

Uno de los fenómenos más interesantes y más útil de la naturaleza es el Magnetismo. La magnetización se debe a la presencia de dominios magnéticos espontáneos en los materiales. La aparición de este fenómeno depende fuertemente de la temperatura, existiendo una temperatura crítica  $T_c$ , por encima de la cual el material se convierte en paramagnético. El magnetismo es un fenómeno mecánico-cuántico que surge por: (i) el momento angular orbital de los electrones en torno al núcleo atómico; (ii) los momentos magnéticos asociados con los espines de los electrones y los núcleos; y (iii) el cambio en el momento angular orbital como resultado de la presencia de un campo magnético aplicado al material [112]. Esto quiere decir que el momento magnético es la cantidad fundamental que describe las propiedades magnéticas. Existe una correlación entre el momento magnético y el momento angular, debido a que las cargas eléctricas tienen masas asociadas a ellas, sean electrones, núcleos, átomos, etc. Por lo tanto, en un átomo el momento magnético  $\vec{\mu}$  asociado a un electrón en movimiento tiene la misma dirección del momento angular orbital  $\vec{L}$  del electrón y puede describirse como  $\vec{\mu} = \gamma\vec{L}$  [113]. Siendo  $\gamma$  el factor giromagnético, que en el caso del electrón está dado por  $\gamma = -e/2m_e$ , con  $m_e=2.109 \cdot 10^{-31}$  Kg, como la masa del electrón en reposo. Los momentos magnéticos electrónicos generalmente se miden en unidades del magnetón de Bohr  $\mu_B$ , que se define como:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5,7884 \times 10^{-2} \text{meV/T} \quad (2.1)$$

Siendo  $e=1.602 \times 10^{-19}\text{C}$  la carga del electrón y  $\hbar = 1.0546 \times 10^{-34}$  J·s, la constante de Planck dividida entre  $2\pi$ .

La energía potencial asociada a un momento magnético inmerso en un campo magnético  $\vec{B}$  puede ser expresada por [114]

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.2)$$

El momento magnético  $\vec{\mu}$ , puede tener una magnitud

$$\vec{\mu} = \sqrt{s(s+1)}g\mu_B = \frac{\sqrt{3}g\mu_B}{2} \quad (2.3)$$

y la componente a lo largo de la dirección  $z$  es igual a  $-g\mu_B m_s$ , siendo  $m_s = 1/2$ . Por lo tanto, la energía de un electrón inmerso en un campo magnético  $\vec{B}$ , en la dirección  $+z$  está dada por  $E = g\mu_B m_s B$ , siendo  $g=2.0023 \approx 2$ , el factor giromagnético.

Además de interactuar con un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los electrones pueden también interactuar entre ellos mismos. Una primera interacción a considerar es la *Interacción Magnética Dipolar*, que en el caso de dos momentos magnéticos  $\vec{\mu}_1$  y  $\vec{\mu}_2$  de dos electrones separados una distancia  $r_{12}$  se expresa de la forma:

$$E_{dip} = \frac{\mu_B}{4\pi r_{12}^3} \left[ \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r_{12}^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12}) (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12}) \right] \quad (2.4)$$

Este término es de largo alcance e incluye la posible interacción entre todo par de posibles momentos magnéticos que pertenezcan a la muestra, y que además depende de la distancia entre dichos momentos y de sus orientaciones relativas.

## 2.3. Propiedades del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Las manganitas tipo perovskita de valencia mixta han sido ampliamente estudiadas por al menos 50 años. Esta es una estructura cúbica simple que tiene la fórmula general  $ABX_3$ , donde  $A$  y  $B$  son cationes metálicos y  $X$  es un anión no metálico. En la figura 2.1(a) se muestra un esquema de la estructura cristalina de una manganita con sus posibles componentes y en la figura 2.1(b) se presenta el octaedro que forman los iones de oxígeno que rodean a cada ion de manganeso. Una gran ventaja de estos materiales es que ofrecen un alto grado de flexibilidad química, lo que permite relacionar propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas y que además estas puedan ser examinadas de una forma sistemática. Otra característica importante de estos

materiales es su rico diagrama de fases, el cual le permite tener gran cantidad de aplicaciones. El diagrama de fases del compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  se puede observar en la figura 2.2. En él se pueden diferenciar fases FM, AFM, CO (ordenamiento de carga), etc.

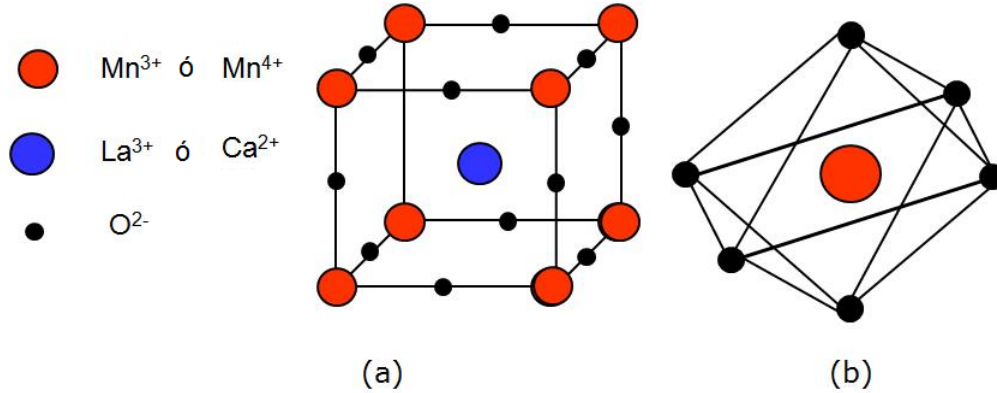


Figura 2.1: (a) Esquema de la estructura cristalina tipo Perovskita de la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (b) Esquema del octaedro formado por los iones de oxígeno que rodean a cada ion de manganeso.

Las diferentes fases dentro de este material y que se pueden observar dentro del diagrama de fases se deben especialmente a la variación entre las concentraciones de iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , que a su vez depende de la relación entre las concentraciones de Ca y La. Además, debido a que el ion de manganeso se encuentra en el interior de un octaedro  $\text{MnO}_6$  formado por seis átomos de oxígeno, el campo cristalino surge principalmente debido a la repulsión electrostática de los electrones en los orbitales del oxígeno. El efecto del campo cristalino del octaedro, debido a los orbitales  $p$  de los seis oxígenos vecinos consiste en la producción de una degenerancia orbital que produce un triplete, de estados de baja energía denominados  $t_{2g}$  ( $d_{XY}$ ,  $d_{XZ}$ ,  $d_{YZ}$ ) y un doblete de estados de alta energía denominados  $e_g$  y  $e_g'$  ( $d_{X^2-Y^2}$ ,  $d_{Z^2}$ ), con una separación  $E$  de 1.5 eV [114], como se muestra en la figura 2.3. el doblete  $e_g$  y  $e_g'$  se diferencian en la orientación de sus orbitales. Los electrones ubicados en estos niveles de energía se denominan comúnmente *electrones deslocalizados*.

Los óxidos de valencia mixta pueden ser considerados como una solución sólida entre miembros extremos tales como  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{CaMnO}_3$ , con estados de valencia formales  $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$  y  $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ , obteniéndose un com-

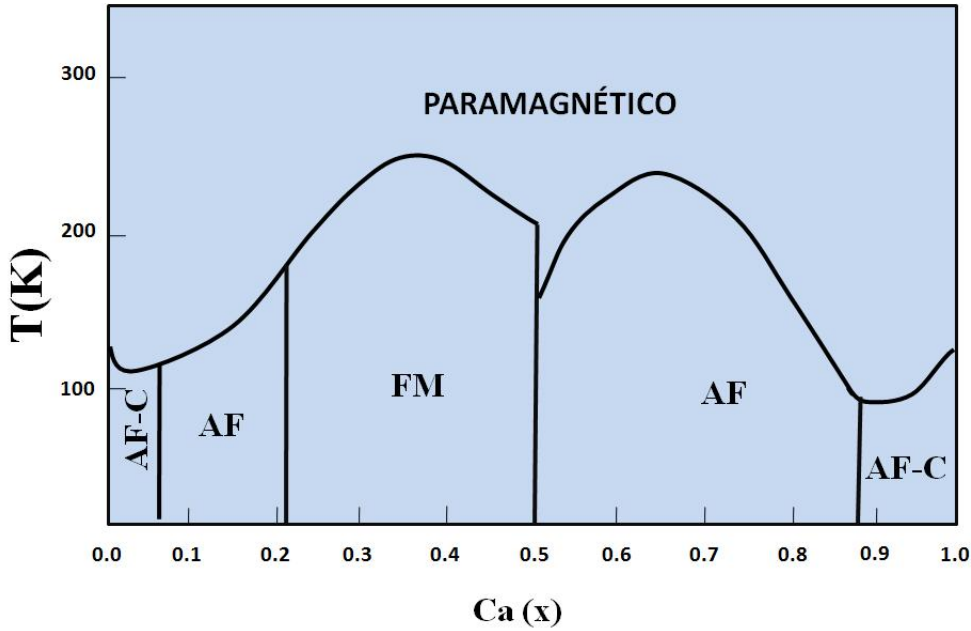


Figura 2.2: Diagrama de Fases de la manganita  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  [115]

puesto de valencia mixta  $La_{1-x}^{3+}Ca_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3^{2-}$ . Teniendo en cuenta lo anterior, las configuraciones electrónicas de los iones  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  son  $3d^4$  y  $3d^3$  respectivamente. Cada uno de los miembros constituyentes, es decir,  $LaMnO_3$  y  $CaMnO_3$ , son antiferromagnéticos aislantes, pero para el caso de algunas soluciones sólidas como por ejemplo  $x = 1/3$ , el compuesto es ferromagnético y conductor, con una temperatura de Curie  $T_c=260$  K y una baja resistividad, del orden de  $\rho \approx 10^{-5} \Omega\cdot m$ .

Químicamente, el sistema se caracteriza por un amplio rango de cationes que ocupan los sitios  $A$  de la estructura de la perovskita y que pueden estar en el centro o en las esquinas del cubo. En la figura 2.4 se presenta el esquema de los niveles de energía de los átomos de Mn,  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ . En 1951, Zener interpretó el ferromagnetismo en las manganitas como debido a un acoplamiento indirecto entre subniveles  $d$  incompletos, vía electrones de conducción. En el lenguaje de las manganitas se puede pensar que los subniveles  $d$  incompletos están formados por electrones localizados  $t_{2g}$  y los electrones de conducción  $e_g$ , como se muestra en la figura 2.5, que normalmente se organizan en forma paralela, debido a la regla de Hund. Zener argumentó que este efecto juega un papel importante en el ferromagnetismo, obligando a

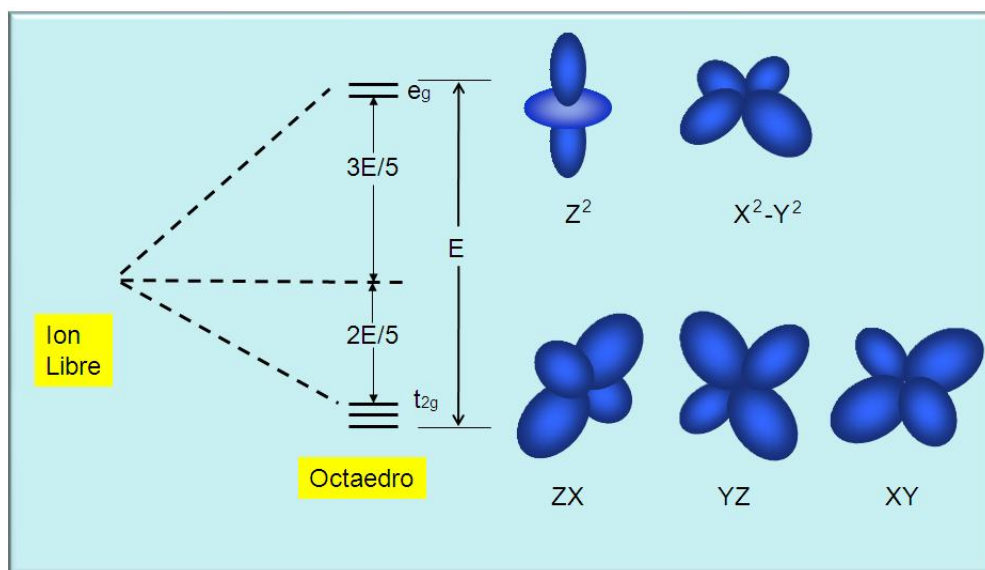


Figura 2.3: Efecto del campo cristalino octaédrico en los estados de transición del átomo metálico.

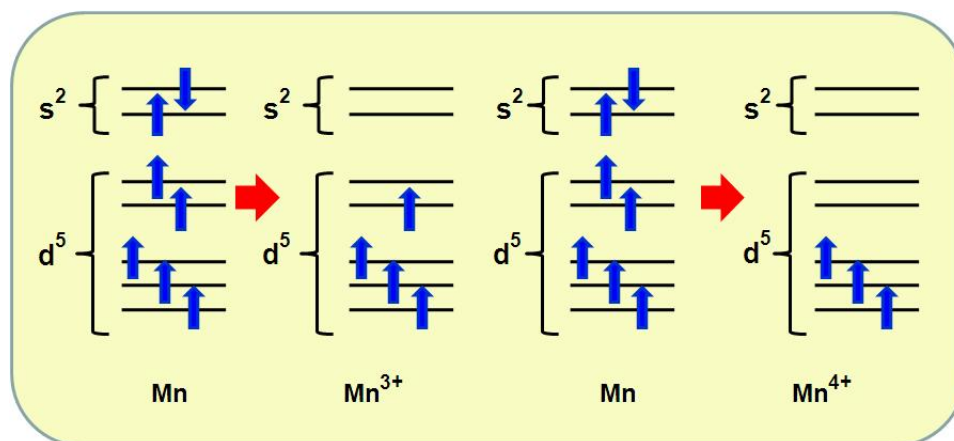


Figura 2.4: Esquema de niveles de energía de  $Mn$ ,  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{3+}$

que los electrones desapareados se alineen paralelamente para disminuir la energía del ion. Ya que los electrones de conducción no cambian su espín a medida que se mueven de un ion a otro, estos electrones son capaces de moverse a través del cristal en una manera óptima cuando la red de espines de los subniveles incompletos es paralela. Por lo tanto, los electrones de

conducción disminuyen su energía cinética cuando el fondo de electrones  $t_{2g}$  está totalmente polarizado. Por otro lado, se considera que existe acoplamiento directo cuando los electrones se alinean en forma antiparalela produciendo antiferromagnetismo. La interacción que envuelve este acoplamiento directo se denomina  $J_{AFM}$  [115].

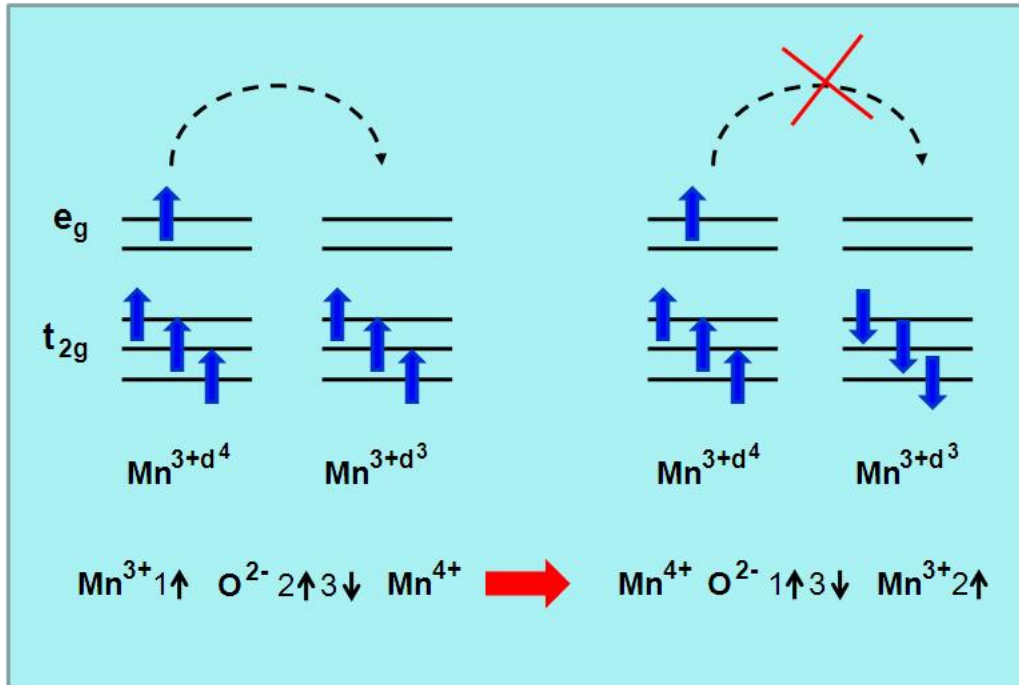


Figura 2.5: Esquema de la regla de acoplamiento de Hund en la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

## 2.4. Efecto Jahn Teller

En la simetría cúbica de la estructura de las manganitas, la división o degenerancia debida al efecto del campo cristalino, usualmente se rompe con el movimiento de la red. Esto se refleja en la deformación que sufren los iones de oxígeno del octaedro que rodea cada uno de los iones metálicos (fig. 2.1(b)). Este efecto tiende a ocurrir debido a que la penalización de la energía de la red tiende a crecer directamente proporcional al cuadrado de la distorsión,

mientras que la degenerancia de los orbitales es lineal. Por esta razón, se favorece la distorsión de la red a expensas de la degeneración de los niveles de energía. Las estructuras distorsionadas son frecuentemente ortorómbicas [116, 117].

En las manganitas, la presencia de los iones  $\text{Mn}^{3+}$  produce el efecto (JT) [118], que afecta la estructura cristalina y las propiedades físicas de los materiales. Como ya se mencionó, la configuración electrónica es  $t_{2g}^3 e_g^1$  que se caracteriza por un solo electrón en el nivel degenerado  $e_g$ . Los iones  $\text{Mn}^{3+}$  como tal son especies químicamente activas por efecto JT. De acuerdo con el teorema de JT, los grupos  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$  en  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  son energéticamente inestables así que el objetivo de la distorsión es reducir la energía total del sistema, como consecuencia del suavizado de la degeneración de los niveles. El grado de la distorsión se determina por la competición entre la ganancia de la energía debido a la división  $e_g$  y el incremento de la energía elástica asociada a la distorsión de la red como tal.

Supóngase que el octaedro se distorsiona en elongación, por ejemplo, a lo largo del eje  $z$ . El campo cristalino ya no posee simetría cúbica alrededor del ion Mn y las energías de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$  aumenta, debido a su acercamiento a los orbitales  $p$  del oxígeno como se muestra en la figura 2.6. El sistema distorsionado tiene menor energía electrónica, pero mayor energía elástica ocasionada por la deformación. Entonces, el sistema tiende a distorsionarse espontáneamente si la ganancia en la energía electrónica es mayor que la pérdida en la energía elástica. Esta distorsión es lo que se denomina efecto Jahn-Teller. Los iones  $\text{Mn}^{4+}$  son Jahn-Teller inactivos, debido a la ausencia de electrones  $e_g$  no apareados. El efecto JT es local puesto que depende del medio que rodea a cada ion Mn.

Cuando el fenómeno de distorsión de JT incluye los octaedros cooperativamente a través del cristal, ocurre una distorsión total de la red, que se denomina efecto Jahn-Teller cooperativo (fig.2.7). Este efecto ocurre en manganitas cuando la concentración de iones  $\text{Mn}^{3+}$  es lo suficientemente alta, esto es, a bajo nivel de dopaje. El efecto cooperativo JT produce un aumento en la transición de fase estructural a cierta temperatura crítica  $T_{JT}$  [119], asociada al ordenamiento orbital (OO), no presente por encima de  $T_{JT}$ . La influencia del efecto cooperativo JT en manganitas consiste en localizar los electrones  $e_g$  sobre los sitios  $\text{Mn}^{3+}$  y para estabilizar las fases aislantes, ya sea localmente o a largo alcance. Cuando  $\text{Mn}^{3+}$  se diluye en especies  $\text{Mn}^{4+}$  por dopaje, se reduce la posibilidad de que existan iones JT octaédricos activos, y no se observa una distorsión estática. En oposición al efecto JT



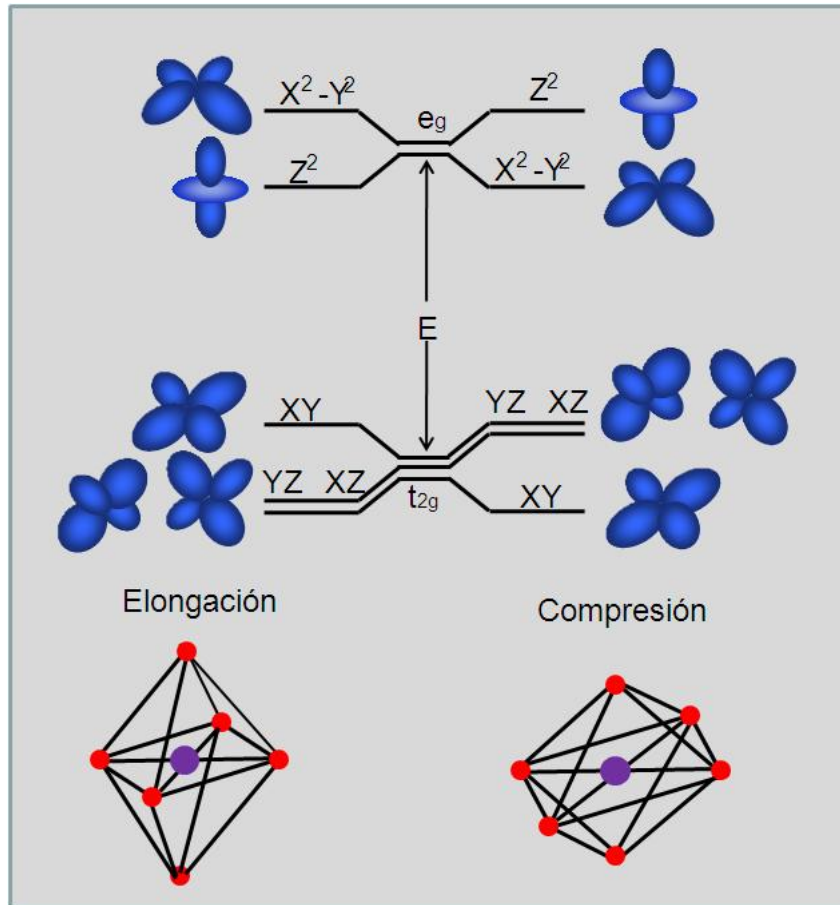


Figura 2.6: Efecto Jahn-Teller sobre los niveles de energía  $d$  en el caso de elongación (a la izquierda) y compresión (a la derecha) a lo largo de la dirección  $z$  en octaedros  $Mn^{3+}O_6$  en la manganita  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

cooperativo, los efectos que se observan en manganitas altamente diluidas se denominan efectos JT dinámicos. Este efecto envuelve saltos rápidos de la distorsión desde un sitio a otro. Esto es importante en manganitas con bajo contenido de  $Mn^{3+}$ .

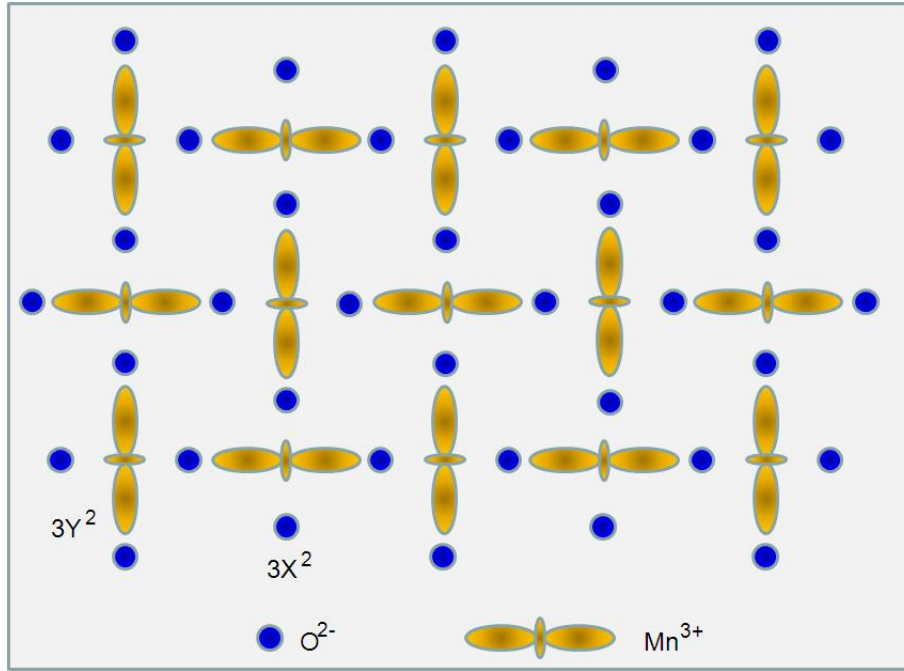


Figura 2.7: Distorsión cooperativa JT y red resultante para el caso de la manganita  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

## 2.5. Ordenamiento orbital y de carga

El ordenamiento orbital consiste en una especie de arreglo ordenado de orbitales  $d$  en el cristal fuertemente asociado con la concentración de portadores, que se desarrolla cuando el electrón  $d$  ocupa un orbital asimétrico. La repulsión electrostática directa de las nubes de carga, acoplada con los efectos cooperativos JT, hacen que se genere una subred de orbitales ordenada. Un esquema del ordenamiento de orbital para  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  con  $x=1/3$ ,  $x=1/2$  y  $x=2/3$  se presenta en la fig.2.8.

Por otro lado, la relación entre  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  es responsable del fenómeno de ordenamiento de carga (CO). Este consiste en una distribución periódica de la carga eléctrica (electrones  $e_g$  de iones  $Mn^{3+}$  en la red cristalina), manejado por la interacción de Coulomb. Los electrones móviles  $e_g$  pueden llegar a estar localizados en ciertas posiciones de los iones Mn en la red, formando una subred ordenada. En principio, sin embargo, estas cargas no requieren estar necesariamente localizadas en los sitios Mn, y de hecho ellas

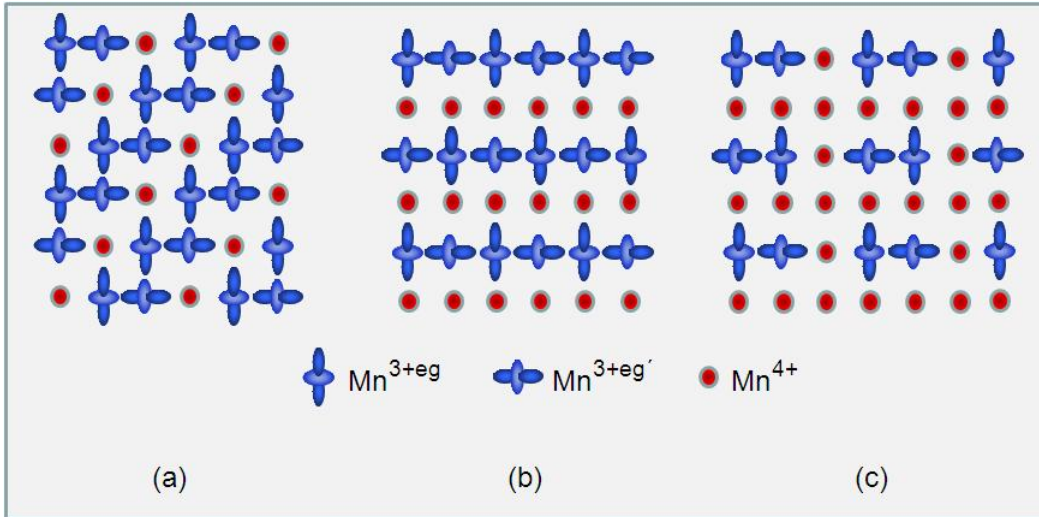


Figura 2.8: Esquema bidimensional de ordenamiento orbital para el caso de la manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , (a)  $x=2/3$ , (b)  $x=1/2$  y (c)  $x=1/3$

pueden situarse en el centro de los enlaces, o en el caso más general en algún punto intermedio entre los dos iones. Lo anterior hace que las manganitas de valencia mixta puedan exhibir ordenamientos de carga que dependen del porcentaje de dopaje. Algunos de los modos magnéticos más simples para la ubicación de los sitios B en la estructura perovskita se ilustran en la figura 2.9. El modo A es FM y todos los demás modos son AFM.

## 2.6. Anisotropía magnetocristalina

Un elemento fundamental a tener en cuenta es el relacionado con el efecto del ordenamiento cristalino del material, es decir, interacción entre un átomo y sus alrededores. Los átomos que componen un material generalmente poseen diferentes orbitales con diversas geometrías, que en muchas ocasiones no son esféricas. En consecuencia, estos orbitales se comportan de forma diferente, dando lugar a lo que se conoce como campo cristalino, como se explicó en la sección 2.3. Este campo cristalino es realmente un campo eléctrico que se produce debido al vecindario de átomos en un cristal. Para entender esto es necesario recordar que solo los orbitales  $s$  presentan una simetría esférica,

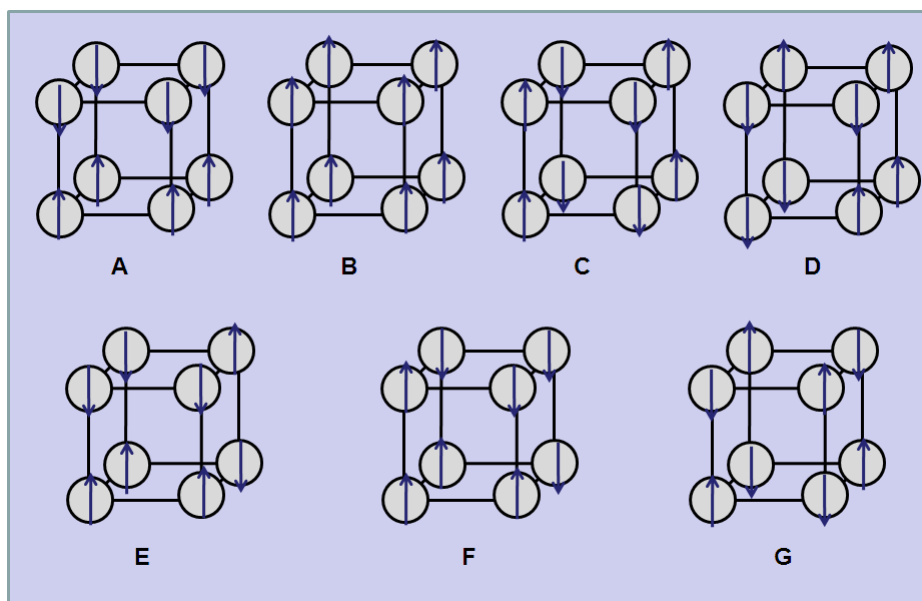


Figura 2.9: Algunas estructuras magnéticas de las manganitas. Los círculos representan los iones Mn y las flechas la orientación de la proyección sobre el eje- $z$  del espín

mientras que los orbitales  $d$  están formados por lóbulos y se dividen en orbitales  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) que se orientan entre los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$  (con sus lóbulos a  $45^\circ$  respecto a los ejes); y los orbitales  $e_g$  ( $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ ) que se orientan a lo largo de los ejes coordenados, como se presentó en la figura 2.3 [120], como se observa en la figura 2.3. La figura 2.10 muestra un diagrama esquemático de la superposición de orbitales entre los iones de oxígeno y manganeso. De esta figura se puede observar que el orbital  $d_{xy}$  presenta menor superposición con los orbitales vecinos, comparado con el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , y por lo tanto poseerá una energía electrostática menor. Como resultado, cuando se trata de un ordenamiento con simetría tipo octaédrica, se presenta un rompimiento de la degeneración de los cinco orbitales  $d$ , con la disminución en la energía de los orbitales  $t_{2g}$  respecto a los  $e_g$  [121].

En los sistemas magnéticos macroscópicos la energía dipolar se puede considerar como una aproximación continua conocida como energía magnetostática. Esta energía es de gran dimensión, por lo tanto un campo externo a la muestra resulta energéticamente desfavorable. Como consecuencia del proceso de minimización de la energía, se producen dominios magnéticos.

Estos dominios consisten en pequeñas regiones en que se divide la muestra con la característica de que en su interior los momentos magnéticos se encuentran alineados en la misma dirección, correspondiente a su naturaleza de ordenamiento de largo alcance; de tal forma que en cada dominio la magnetización toma su valor de saturación. Los diferentes dominios se orientan en direcciones distintas, con lo que se obtiene una cancelación de los momentos y, por lo tanto la muestra no exhibe magnetismo. Esta división hace que la energía magnetostática se reduzca al dividirse la muestra en dominios, disminuyendo así el área superficial de generación de polos libres, y disminuyendo por lo tanto el campo desmagnetizante [120]. El campo desmagnetizante se define como un campo en el interior del material y opuesto a la dirección de la magnetización, generado por los polos libres que se forman debido a la divergencia de  $\vec{M}$  producida cuando dicha magnetización alcanza las fronteras de la muestra en el interior del material [122],[123]. Los anchos de las paredes de dominio están generalmente determinados por la competencia entre la tendencia gradual entre espines sucesivos a rotar levemente uno con respecto a otro (tratando de mantener en un mínimo la energía de intercambio, que aumenta con el ángulo entre los espines) y la tendencia de los espines de la muestra a orientarse en direcciones preferenciales conocidas como ejes fáciles de magnetización. Esta última contribución, que aparece como resultado de la presencia del campo cristalino, recibe el nombre de *anisotropía magnetocrystalina* y surge del hecho de que existen direcciones cristalográficas en las cuales es más fácil magnetizar el cristal. Así mismo, existen los ejes duros de magnetización. En cristales con anisotropía uniaxial (un solo eje fácil de magnetización) esta anisotropía magnetocrystalina da lugar a una densidad de energía de anisotropía unidireccional ( $E_{a.u.}$ ) que se puede describir empíricamente con una serie de la forma [124],[125]:

$$E_{a.u.} = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta = \sum K_n \text{sen}^{2n}\theta \quad (2.5)$$

donde  $K_1, K_2, \dots$  son las constantes de anisotropía magnetocrystalina, que dependen de la temperatura, y  $\theta$  es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil del material. Este tipo de anisotropía tiene lugar en cristales hexagonales, donde el eje fácil resulta ser el eje principal a lo largo del cual se extiende la estructura hexagonal. En el caso de un sistema cúbico la expresión toma la forma:

$$E_{a.u.-cub} = K_1 (m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_x^2 m_z^2) + K_2 (m_x^2 m_y^2 m_z^2) \dots \quad (2.6)$$

siendo  $m_x$ ,  $m_y$ ,  $m_z$  las magnetizaciones en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ .

## 2.7. Resistividad y Magnetoresistencia

La manganita tipo perovskita  $\text{LaMnO}_3$ , es un material aislante antiferromagnético. Cuando los iones  $\text{La}^{3+}$  se sustituyen por iones divalentes  $\text{Ca}^{2+}$ , una cantidad proporcional de iones  $\text{Mn}^{3+}$  se convierte en iones  $\text{Mn}^{4+}$ . Con la introducción del dopaje, el compuesto  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  se comporta como ferromagnético metálico para concentraciones  $0.18 \leq x \leq 0.5$ . El salto de un electrón desde un ion  $\text{Mn}^{3+}$  hacia un ion  $\text{O}^{2-}$  se asocia con un salto simultáneo de un electrón desde el  $\text{O}^{2-}$  hacia un ion  $\text{Mn}^{4+}$ . Este fenómeno se denomina Doble intercambio (DE). La probabilidad de este doble intercambio depende de la orientación de los espines  $t_{2g}$  de los vecinos interatómicos a través de la regla de acoplamiento de Hund. En la figura 2.5 (b) se muestra esquemáticamente el efecto del DE. El salto de un electrón  $e_g$  se facilita si los espines están alineados unos con otros. Así, el alineamiento ferromagnético y la tasa de salto de los electrones son responsables del comportamiento metálico produciendo en conjunto una mayor eficiencia en la movilidad de los portadores de carga. La probabilidad del salto también depende del ángulo de enlace entre  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ . Entre los cuatro electrones  $3d$  del  $\text{Mn}^{3+}$ , los electrones  $t_{2g}^3$  están débilmente hibridizados y constituyen un espín localizado ( $S=3/2$ ). En contraste, los orbitales  $e_g^{1-x}$  tienen lóbulos dirigidos hacia los átomos de oxígeno vecinos, hibridándose fuertemente con orbitales  $O_{2p}$ , convirtiéndose en un electrón itinerante por debajo de la temperatura de Curie  $T_c$  en el estado ferromagnético-metálico, pero se cree que este electrón se convierte en localizado por encima de  $T_c$ , en el estado paramagnético-aislante. La resistividad aumenta considerablemente cerca de  $T_c$ . Además, con la aplicación de un campo magnético, se produce una disminución aguda en la resistividad debido a la regeneración de la metalicidad. Esta caída en la resistividad se conoce como Magnetoresistencia Colosal (CMR por su nombre en inglés Colossal magnetoresistance). La física que describe la transición metal-aislante en los materiales magnéticos y asociada a la CMR es de considerable interés científico. Estos materiales exhiben un comportamiento muy interesante debido al fuerte acoplamiento entre espines, carga y fonones [126].

Se ha pensado que el fenómeno de DE por si solo no puede describir la gran resistividad para la fase paramagnética en  $T > T_c$ , ni para el caso de

la caída aguda en la resistividad a temperaturas justo debajo de  $T_c$ . Por esta razón se invoca la existencia de un fuerte acoplamiento fonón-electrón asociado a la distorsión Jahn-Teller. En la simetría cúbica propuesta para la manganitas del tipo perovskita, los efectos de división debido a la presencia del campo del cristal generan un doblete  $e_g$  y un triplete  $t_{2g}$ . La degenerancia remanente se rompe usualmente por movimiento de la red. Los iones ligantes alrededor del metal de transición bajo consideración (es decir los oxígenos) pueden reajustar suavemente su posición, creando una asimetría entre las diferentes direcciones, removiendo efectivamente la degenerancia. El suavizado de la degenerancia debido a las interacciones orbital-red se denomina efecto cooperativo Jahn-Teller. Este efecto tiende a ocurrir espontáneamente, debido a que la penalización de la energía de la distorsión de la red ocurre espontáneamente con el cuadrado de la distorsión mientras que la energía de la división de los orbitales degenerados es lineal. La figura 2.6 muestra un esquema del efecto Jahn-Teller en manganitas [127].

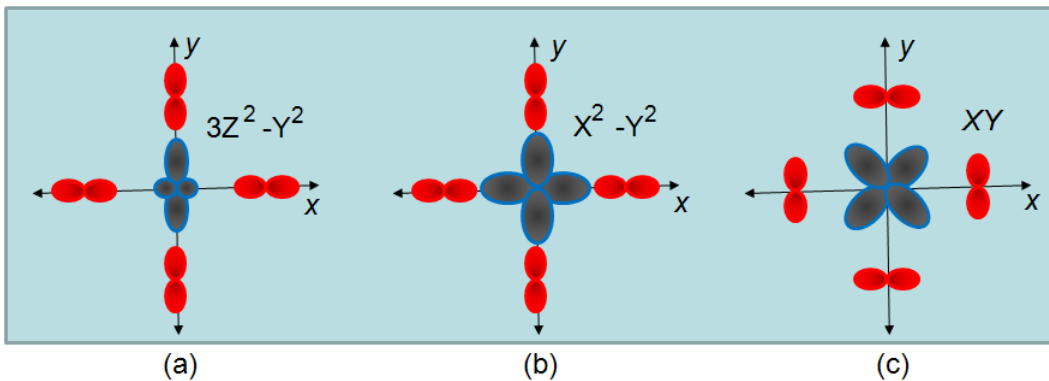


Figura 2.10: Representación esquemática de un plano base octaédrica. Se ilustran los orbitales  $p$  de los iones en las cuatro esquinas y los orbitales  $d$  correspondientes al átomo central, (a-b) simetría  $e_g$  y (c) simetría  $t_{2g}$

Varma [128] argumentó que la localización electrónica ocurre debido al desorden magnético. Los efectos de correlación electrónica y las distorsiones del modo de respiración polarónico que son diferentes alrededor de los iones  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , debido a la gran diferencia de tamaño iónico aumentan el parámetro de desorden efectivo. Un campo magnético externo puede alterar este desorden. En la literatura se encuentran reportes que proponen que

alrededor y por encima de  $T_c$ , la conductividad electrónica es dominada por el salto de polarones magnéticos localizados ya que la presencia de campos magnéticos aumenta el orden ferromagnético y se inhibe la formación de polarones magnéticos. Esto hace que la resistividad de estos materiales tienda a disminuir exponencialmente en presencia de un campo magnético, mientras que la magnetoresistencia tiende a incrementar.

## 2.8. Fenómeno de Exchange Bias

El acoplamiento de interfaces debido a la anisotropía de intercambio (*Exchange bias*) se observa enfriando parejas de sistemas AFM/FM en presencia de campos magnéticos estáticos desde temperaturas por encima de  $T_N$  pero por debajo de  $T_C$  ( $T_N < T < T_C$ ) hasta una temperatura  $T < T_N$ . Esta anisotropía fue descubierta por Meiklejohn y Bean cuando estudiaron partículas de cobre embebidas en un óxido AFM nativo de CoO [129, 130].

Las curvas de histéresis de sistemas AFM/FM a temperatura  $T < T_N$  se obtienen a partir de un proceso de enfriamiento con campo (*field cooling*), como se muestra en la figura 2.10. Esto produce una asimetría en el ciclo de histéresis, es decir, el valor del campo coercitivo para disminución e incremento del campo externo aplicado son diferentes. Este corrimiento de la curva de histéresis se conoce generalmente como *Exchange Bias* (polarización de Intercambio), que se representa por la medición del campo de intercambio  $H_{EB}$ . Las curvas de histéresis también tienen un campo coercitivo  $H_c$ , después del proceso de enfriamiento. Ambos efectos desaparecen cerca de la temperatura de Néel del material AFM, confirmando que es la presencia de una fase AFM la causante de esta anisotropía.

La anisotropía unidireccional y el  $H_{EB}$  pueden entenderse cualitativamente asumiendo una interacción de intercambio en las interfaces AFM/FM. Cuando se aplica el campo en el rango de temperaturas de  $T_N < T < T_C$ , los espines del material FM se alinean con el campo, mientras que los espines AFM se mantienen aleatorios. Cuando se produce enfriamiento a  $T < T_N$  en presencia de campo, debido a la interacción en la interface, los espines AFM cercanos a FM se alinean ferromagnéticamente con sus vecinos (asumiendo una interacción FM), los otros planos de espines en el AFM siguen el orden AFM tal que se produce una magnetización neta cero. Cuando el campo se invierte, los espines FM comienzan a rotar. Sin embargo, para que se produzca un gran antiferromagnetismo, los espines AFM se mantienen



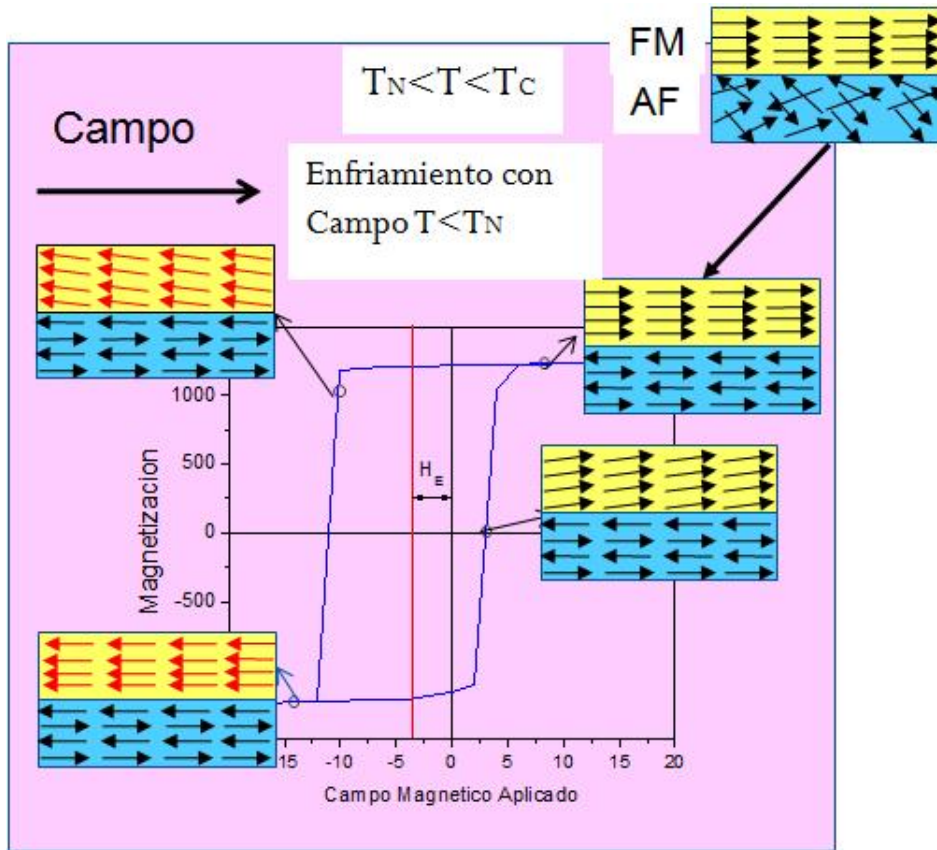


Figura 2.11: Gráfica del ciclo de Histéresis presentando corrimiento.

inalterados. Entonces, la interacción interfacial entre espines FM y AFM en la interface, trata de alinear ferromagnéticamente los espines FM con los espines AFM. En otras palabras, los espines AFM de la interface ejercen un torque microscópico sobre los espines FM, para mantenerlos en su posición original (ferromagnéticamente alineados a la interface). Entonces, los espines FM tienen una única configuración estable. Esto es, la anisotropía es unidireccional.

El campo debe ser totalmente invertido para que la capa FM sea más grande si ella esta conectada con la capa AFM, debido a que se necesita un campo extra para cubrir el torque microscópico. El material se comporta como si tuviera un campo bias interno extra, por lo tanto, el ciclo de histéresis se corre en el eje del campo, produciéndose el fenómeno de Exchange bias

[131, 132, 133]. Existen diversos modelos que han tratado de explicar este fenómeno, algunos de los cuales serán descritos en la tabla 2.1.  $\vec{m}_F$  y  $\vec{m}_{AFM}$  son las magnetizaciones del material FM y AFM respectivamente, que dependiendo del modelo pueden ser paralelas o perpendiculares.  $H_{EB}$  es el campo de exchange bias.

## 2.9. Modelos de espines

### 2.9.1. Modelo de Ising

El modelo de Ising, desde su aparición en 1924, es uno de los modelos más estudiados en la mecánica estadística. Fue propuesto por el físico alemán Ernest Ising en su trabajo doctoral; quien lo desarrolló únicamente para una dimensión y encontró que el sistema no presentaba transiciones de fase; por lo que concluyó erróneamente, que no había transiciones de fase para ninguna dimensión. Más adelante en 1944, Lars Onsager, hizo el análisis para dos dimensiones, encontrando la solución exacta para las propiedades térmicas de una red  $L \times M$ , con condiciones de frontera periódica a campo cero. En esta ocasión se observó una transición de fase de segundo orden con divergencias en el calor específico, la susceptibilidad y la longitud de correlación [150]. A pesar de esto, la solución exacta al modelo de Ising en tres dimensiones sigue sin resolverse hasta nuestros días. Este modelo propone una explicación para un sistema FM, donde los espines están repartidos en una red y solo tienen dos posibilidades de orientación, espín arriba (1) y espín abajo (-1), y las interacciones se miden entre primeros vecinos.

Su importancia estadística y computacional, radica en la posibilidad de moldear un sistema bajo una simple distribución espinorial, que se describe a través de un hamiltoniano sencillo (ecuación 2.7). Adicionalmente tiene una función de partición tal que permite el cálculo de variables físicas, como la magnetización, la susceptibilidad o el calor específico y que además muestra claramente transiciones de fase muy propias de los FM. El modelo de Ising es el modelo de un imán. El fundamento esencial de este modelo, y de muchos otros modelos magnéticos, es que el magnetismo de un material en bloque, está hecho por la combinación de momentos de dipolos magnéticos de muchos espines atómicos presentes en el material [151]. El modelo propone una red con condiciones de frontera periódicas, que tiene un dipolo magnético o espín en cada uno de los sitios de red, con valores  $S_{ij} = \pm 1$ , con una interacción

Teoría	Características Principales	Estructura Magnética de la interface	Resultados Principales
Primeros trabajos, modelo de Meiklejohn [134]	Rotación Coherente de magnetizaciones FM y AFM	Capa AFM en la interface no compensada $\vec{m}_F    \vec{m}_{AFM}$	$H_{EB}$ mucho mayor que el reporte experimental.
Modelo Neél [135]	Aproximación continua.	Capa en la interface AFM descompensada $\vec{m}_F    \vec{m}_{AFM}$	Paredes de dominio en la AFM. Requiere gran espesor de la capa F.
Modelo de interface aleatoria [136, 137]	Defectos aleatorios crean campos aleatorios.	Capa en la interface AFM descompensada $\vec{m}_F    \vec{m}_{AFM}$	Valores razonables de $H_{EB}$ , con dependencia de la densidad de defectos.
Modelo de paredes de dominio AFM [138]	Acoplamiento de interfaces FM: películas delgadas.	Capa en la interface AFM descompensada $\vec{m}_F    \vec{m}_{AFM}$	Valores razonables de $H_{EB}$ .
Modelo de Magnetización FM y AFM ortogonales [139]	Canteo de los espines de la interface AFM.	Capa en la interface AFM compensada $\vec{m}_F    \vec{m}_{AFM}$	Estructura de la interface magnética realista.
Modelo generalizado de interface aleatoria [140, 141, 142]	Interface rugosa; la interacción bipolar es descompensada.	Interface AFM compensada en promedio. $\vec{m}_F \perp \vec{m}_{AFM}$ y $\vec{m}_F    \vec{m}_{AFM}$ en proceso de investigación.	Valores razonables de $H_{EB}$ . coercividad finita, dependencia de los defectos en la interface.
Modelo de interface congelada [143, 144]	Capa en la interface de espines AFM tipo vidrio cantedos.	Interface AFM compensada; $\vec{m}_F \perp \vec{m}_{AFM}$	Valores razonables de $H_E$ . un parámetro ajustable.
Variación de campo de anclaje local [145]	Magnetización de dominio completo como elemento básico.	Fluctuaciones en la dirección de eje fácil de dominios en la interface.	Valores razonables de $H_{EB}$ . Coercividad finita, varios parámetros ajustables.

Tabla 2.1: Diferentes teorías empleadas para modelar el fenómeno de *Exchange Bias*.

entre primeros vecinos mediada a través de la integral de intercambio  $J_{ij}$ , cuyo hamiltoniano esta dado por:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (2.7)$$

Donde  $i$  y  $j$  representan posiciones diferentes dentro de la red de iones magnéticos. La suma se realiza sobre primeros vecinos. La aproximación más simple del modelo, consiste en considerar la interacción entre primeros vecinos completamente uniforme y negativa, por tanto  $J_{ij} = -J$ ; si el sistema es FM  $J > 0$ , si es AFM  $J < 0$ ; si adicionalmente se aplica un campo magnético externo ( $\vec{H}$ ), el hamiltoniano se reescribe como:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - \vec{h} \sum_{\langle i \rangle} S_i \quad (2.8)$$

El estado base en el modelo, corresponde a la situación en que todos los espines apuntan en la misma dirección, cuya energía esta dada por:

$$E_0 = -\frac{zNJ}{2} \quad (2.9)$$

Donde  $z$  es el número de coordinación y  $N$  es el número de sitios, el 2 en la ecuación se utiliza para evitar el doble conteo [148].

Para ambos modelos, si se considera  $J_{ij}$  como la integral de intercambio entre primeros vecinos, se tiene que:

$$J = \begin{cases} J_{ij} & \text{Si } ij \text{ son vecinos} \\ 0 & \text{Si no son vecinos} \end{cases} \quad (2.10)$$

### 2.9.2. Modelo de Heisenberg

Un modelo muy realista que se puede aplicar a muchos sistemas magnéticos es el modelo de Heisenberg que se define como:

$$H = -J_z \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z - J_\perp \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - h \sum_i S_i^z \quad (2.11)$$

Donde  $x$ ,  $y$  y  $z$  son las etiquetas de los ejes cartesianos en el espacio, representa la interacción con los primeros vecinos en la dirección perpendicular y  $J_z$  en la dirección planar  $x - y$  [146].

El modelo de Heisenberg fue introducido en 1928 y discutido con algún detalle como un modelo para ferromagnetismo en el libro de Van Vleck de 1932. [147, 148]. El formalismo matemático para la solución del modelo de Heisenberg fue desarrollado a través del modelo de Potts [149].

### 2.9.3. Modelo Cuántico de Heisenberg

En el modelo cuántico de Heisenberg los espines ( $\vec{S}_i$ ) no son vectores como en el caso clásico; éstos son tratados como operadores a través de las matrices de Pauli, con cualquier tipo de orientación y puede generalizarse a tres dimensiones, donde  $J$  es la integral de intercambio y  $\vec{H}$  es el vector del campo magnético aplicado. Shenker y Tobochnik [152] demostraron a partir de simulación Monte Carlo y técnicas de renormalización de grupos, que el modelo de Heisenberg en dos dimensiones no presenta una transición de fase. No obstante, la falta de una demostración rigurosa ha dado la posibilidad de argüir que si puede existir una transición [153].

## 2.10. Técnicas de modelamiento

Cualquier tipo de propiedades de los materiales incluyendo las propiedades magnéticas y de transporte pueden ser determinadas por un conjunto de métodos computacionales. Estos métodos de modelamiento pueden realizarse en un amplio rango de longitudes y escalas. Para longitudes de escala y de tiempo pequeñas son muy útiles las técnicas químicas computacionales, en las que normalmente se predicen estructuras atómicas empleando teorías de primeros principios. Para una mayor escala de longitud y tiempo se emplean con mejor desempeño técnicas computacionales que permitan observar el comportamiento de materiales y estructuras en ingeniería y física. Sin embargo, para el caso de escalas intermedias, no se tienen métodos de modelamiento generales. Normalmente se usan técnicas multi-escala que capturan las ventajas tanto de la química computacional como de la mecánica computacional [151]. En la figura 2.12 se presenta un diagrama que incluye los métodos más empleados.

Para el caso de las propiedades magnéticas de los materiales, y teniendo en cuenta que éstas están gobernadas específicamente por el espín de los electrones, y por la interacción entre dichos espines, se hace más útil emplear

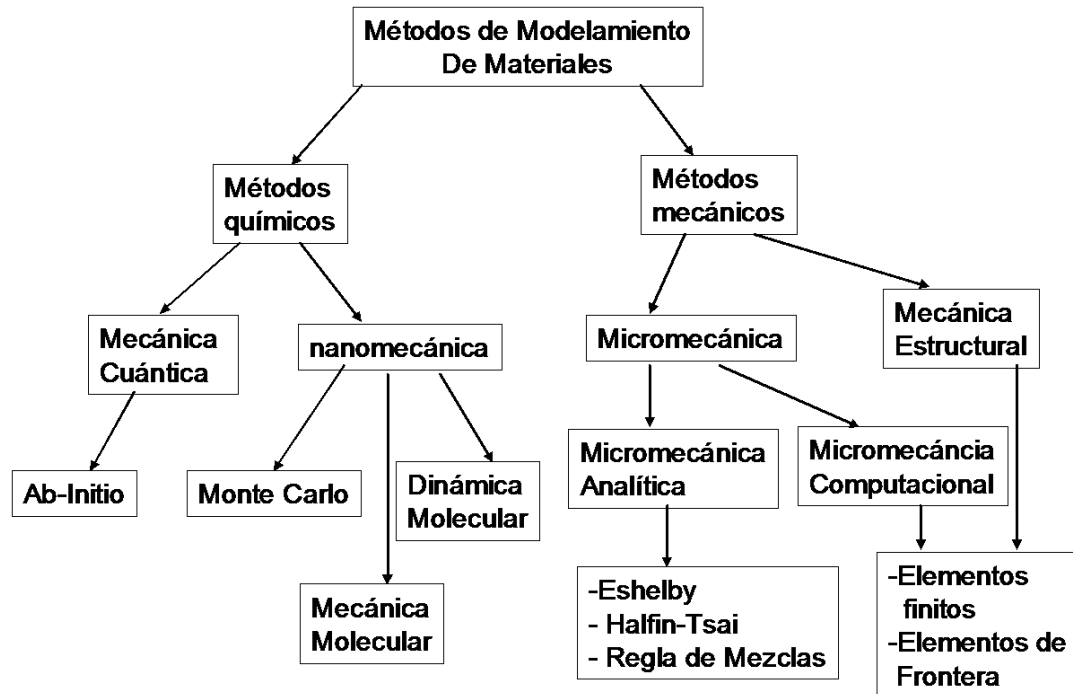


Figura 2.12: Técnicas de modelamiento de materiales más comunes.

técnicas computacionales químicas también denominadas técnicas moleculares, que son las que manejan las pequeñas escalas.

Debido a la naturaleza discreta de estas técnicas, con frecuencia existen limitaciones para las escalas de tiempo y longitud y pueden llegar a ser pesadas computacionalmente. A pesar de esto, los avances en el desarrollo de nuevos sistemas computacionales han hecho que en la actualidad las limitaciones hayan disminuido. Dentro de estas técnicas, las más usadas son; (i) dinámica molecular (MD), (ii) Monte Carlo (MC) y (iii) simulaciones ab initio.

La técnica de dinámica molecular es un método estadístico que permite predecir aproximadamente las interacciones entre fases constituyentes de una muestra, a escala atómica, basándose en principios de la mecánica estadística. Para un sistema de  $N$  partículas, su comportamiento en función del tiempo es analizado en el espacio de fases ( $6N$ ), teniendo en cuenta las coordenadas de posición y cantidad de movimiento. Las cantidades físicas se obtienen a través de un promedio aritmético de valores de energía instantáneas para

pasos individuales de simulación. Para muestrear todo el espacio de fases es necesario que la simulación corra por largos periodos de tiempo, lo que es una limitación en muchos casos y en la práctica es necesario muestrear el sistema cuando ya ha alcanzado el equilibrio [154, 155].

Por otro lado, las técnicas *ab-initio*, a diferencia de los otros métodos, se basa en potenciales clásicos o teoría de densidad funcional de primeros principios. Sus principales ventajas son la generalidad y la exactitud. En ellos se resuelve la ecuación de Schrödinger para cada electrón, en un potencial autoconsistente creado por los otros electrones y los núcleos. Los métodos *ab-initio* pueden aplicarse a un amplio rango de sistemas y propiedades, sin embargo, estas técnicas son muy pesadas computacionalmente y la simulación se complica cuando se tiene un gran número de átomos [155, 156].

La simulación Monte Carlo (MC) se basa en el uso de números aleatorios para generar trayectorias estocásticas y representativas a través del espacio de fases del sistema. La primera simulación de este tipo realizada por Metropolis et. al. se llevó a cabo en Los Álamos en 1953[157]. Desde entonces y debido a los avances de los equipos de cómputo, esta técnica ha sido cada vez más utilizada en diversos campos donde las fluctuaciones y los procesos estocásticos son importantes. Debido a su versatilidad y a que en la literatura se han registrado resultados acordes con los datos experimentales, para la realización de este trabajo se escogió este método. A continuación se hace una descripción más completa de sus características.

## 2.11. Simulación Monte Carlo

El método de Monte Carlo es el método numérico más importante para solucionar problemas físicos estadísticos. La idea básica de este método es simular aleatoriamente las fluctuaciones térmicas del sistema de interés, pasando de un estado a otro por medio de una cadena de Markov a través del espacio de configuraciones. En el método de Monte Carlo se simula directamente el proceso en estudio, creando un modelo del sistema y haciéndolo pasar sobre una gran cantidad de estados posibles que se calculan estadísticamente. Esto se hace de acuerdo a una cierta distribución probabilística que calcula los valores esperados de los observables físicos deseados. Para encontrar la distribución probabilística, es necesario que ésta modele al sistema en el caso real, es decir cuando el sistema se encuentre en equilibrio termodinámico. Para el estudio de películas delgadas magnéticas la distribución

probabilística, en el equilibrio, está dada por la distribución de Boltzmann. Una gran ventaja de esta técnica es que no se necesitan todos los estados de un sistema para encontrar estimativos de los observables físicos, sin embargo este método conlleva errores estadísticos y otros generados por la correlación entre los datos consecutivos cuando se genera una cadena de Markov.

### 2.11.1. Muestreo por Importancia

La muestra estadística de los estados que se van a escoger para representar el sistema es muy importante. La forma como se escojan los estados, de manera que sean los más representativos, va a influir no solamente en los errores estadísticos y correlativos, sino también en el tiempo computacional de los programas. Por ejemplo, generar estados al azar no tendría sentido, porque generaría unos estados poco probables en condiciones físicas reales y se tardaría mucho tiempo para obtener promedios configuracionales confiables. Por tal motivo se escoge la probabilidad de ocurrencia de un estado conforme al formalismo propio de una colectividad canónica [158]:

$$P_\mu = \frac{e^{-\beta E_\mu}}{Z} \quad (2.12)$$

donde  $Z$  es la función partición del sistema,  $\beta = 1/k_B T$ , siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $E_\mu$  la energía del estado  $\mu$ . Pero no sólo la forma como se escoja el estado es importante sino también la forma en cómo se transite de un estado a otro. En el método Monte Carlo se utiliza un proceso de Markov para generar la sucesión de los estados a estudiar [158, 159].

### 2.11.2. Proceso de Markov

Un proceso de Markov, es el mecanismo por el cual, dado un estado  $\mu$  se genera un nuevo estado  $\nu$  del sistema. Esta transición se hace de una forma aleatoria, y la probabilidad de generar el estado  $\nu$  a partir del estado  $\mu$  está dada por la probabilidad de transición  $P(\mu \rightarrow \nu)$ , la cual debe estar normalizada, i.e.

$$\sum_\nu P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (2.13)$$



Para un proceso de Markov estas probabilidades deben cumplir dos condiciones adicionales: (a) no deben variar a través del tiempo y (b) deben depender sólo de las propiedades del estado  $\mu$  y  $\nu$ , y no de ningún otro estado. En la simulación Monte Carlo se utiliza el proceso de Markov repetidamente para generar una cadena de Markov de estados. Comenzando con un estado  $\mu$ , se genera otro estado  $\nu$  y desde éste se genera otro estado  $\lambda$  y así sucesivamente. Para que el proceso de Markov simule adecuadamente la trayectoria del sistema en el espacio de fases, éste debe cumplir lo siguiente: si la cadena de Markov es suficientemente larga y si se comienza desde cualquier estado, el sistema eventualmente debe converger hacia una sucesión de estados dados por una probabilidad de distribución de Boltzmann, es decir, el sistema debe converger a una distribución de estados en equilibrio. Para lograr esto último se imponen dos condiciones: (a) La ergodicidad del sistema y (b) El balance detallado [158, 159].

### 2.11.3. Hipótesis de Ergodicidad

La condición de ergodicidad exige que, en el proceso de Markov si se parte de cualquier estado del sistema es posible llegar a cualquier otro estado del sistema, siempre y cuando exista una cadena lo suficientemente larga. Esta condición permite hacer cero algunas de las probabilidades de transición, pero establece que al menos debe haber un camino de probabilidades no nulas entre las cuales dos estados se puedan unir, i.e. siempre existirá al menos un camino conexo entre dos estados cualesquiera en el espacio de fases. Para un observable físico  $A$ , matemáticamente la hipótesis de ergodicidad se expresa como:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\gamma} A_{\gamma} e^{-\beta E_{\gamma}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^{\tau} A_i \quad (2.14)$$

### 2.11.4. Algoritmo metropolis

El algoritmo metropolis se describe a continuación:

- Se establece una configuración inicial del sistema.
- Se visita un sitio de red y se intenta una movida o inversión del espín.
- Se calcula el cambio en la energía  $E$  por dicha inversión.

- Si  $E$  es menor o igual a cero se acepta dicha inversión y se va al paso 2.
- Si  $E$  es positivo se calcula  $W = \exp(-E/k_B T)$
- Se genera un número aleatorio  $r$  en el intervalo  $[0,1]$ .
- Si  $r \leq W$  se acepta la nueva configuración; en otro caso se mantiene la configuración inicial. Se va al paso 2 hasta completar la visita completa de los espines del sistema.
- Se calculan los observables deseados.
- Se repiten los pasos 2 a 8 para coleccionar un número suficiente de configuraciones.
- Se calculan los promedios sobre el ensamble.

## 2.12. Comportamiento crítico y exponentes

Con los procesos de simulación se intenta explicar las singularidades termodinámicas en términos de magnitudes reducidas con respecto a la temperatura crítica. Investigaciones experimentales extensas han otorgado elementos suficientes para el desarrollo de nuevas teorías [160], y más recientemente, por supuesto, las simulaciones por computador han ido jugando un papel importante en estos temas. Por supuesto el experimento está limitado no solo por la resolución del instrumento, sino también por las inevitables imperfecciones de la muestra. Datos de múltiples experimentos, así como resultados de un gran número de modelos solubles exactamente, muestran que las propiedades termodinámicas pueden ser descritas por un conjunto de leyes simples de potencia, en la vecindad del punto crítico  $T_c$ . Por ejemplo, para un magneto de parámetro de orden  $m$ , calor específico  $C$ , susceptibilidad  $\chi$  y longitud de correlación  $\xi$ , estos varían como [161, 162]

$$m = m_o \epsilon^\beta \quad (2.15)$$

$$\chi = \chi_o \epsilon^{-\gamma} \quad (2.16)$$

$$C = C_o \epsilon^{-\alpha} \quad (2.17)$$

$$\xi = \xi_o \epsilon^{-\nu} \quad (2.18)$$

donde  $\epsilon = |1 - T/T_c|$ , y las potencias son los denominados exponentes críticos. Note que las expresiones (2.15-2.18) son válidas solo si  $\epsilon \rightarrow 0$  y una manera más completa debe incluir términos adicionales de correcciones de escalamiento, que describan la desviación del comportamiento asintótico. La utilidad de estos exponentes críticos se presenta cuando se intenta determinar las propiedades de un sistema de tamaño infinito (sistema real) a partir de resultados obtenidos en sistemas de tamaño finito. La teoría se apoya en un escalamiento de la energía libre del sistema para encontrar la forma de escalamiento de las funciones termodinámicas [163, 164]:

Debido a que en una simulación Monte Carlo se trabaja con un número de partículas entre  $10^2$  y  $10^8$  mientras que los sistemas reales poseen del orden de  $10^{23}$  partículas, surgen los *efectos de tamaño finito* al desarrollar simulaciones computacionales. Sin embargo, es posible llevar a cabo simulaciones sobre diferentes tamaños de sistema y estimar la magnitud de los efectos de tamaño finito por medio de la Teoría de Escalamiento de Tamaño Finito (FSST- *Finite Size Scaling Theory*) [165, 166, 167]. Así pues, esta teoría es una herramienta poderosa en las simulaciones Monte Carlo para hacer la estimación de los observables en el límite termodinámico.

# Capítulo 3

## Modelos Computacionales

*Ni la contradicción es indicio de falsedad,  
ni la falta de contradicción es indicio de verdad.*

***Blaise Pascal***

### 3.1. Características de los materiales

La manganita, es un óxido de manganeso de valencia mixta dependiendo de la estequiometría, con fórmula molecular  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , cuya estructura cristalina es cúbica simple del tipo perovskita. Estos materiales presentan cationes trivalentes y tetravalentes, dependiendo del ion metálico asociado ( $\text{La}^{+3}$  o  $\text{Ca}^{+2}$ ). En la estructura perovskita los iones de manganeso  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  se encuentran rodeados por seis iones de oxígeno que presentan geometría octaédrica [164].

Para las simulaciones presentadas en este trabajo se emplearon estequiometrías  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  (FM), con densidad de  $6.1 \text{ g/cm}^3$  y parámetro de red  $0.3876 \text{ nm}$ , mientras que la fase  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  (AFM) tiene un parámetro de red  $0.37 \text{ nm}$  y una densidad de  $5.7 \text{ g/cm}^3$ . En principio ambas cristalizando en una celda cúbica simple, con grupo espacial  $Pnma$  [165].

En esta estructura, los dos diferentes tipos de iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  forman dos subredes cúbicas interpenetradas con contribuciones de momento magnético de magnitudes desiguales, pero en la misma orientación ferromagnética del compuesto a baja temperatura. El principal tipo de interacción magnética entre los iones de manganeso en la manganita es la interacción de doble intercambio entre los iones trivalentes y tetravalentes (ordenamiento paralelo), dando lugar a comportamientos magnéticos de gran interés [166].

Por otro lado, el acople de momentos magnéticos por debajo de la temperatura de transición magnética ( $T_c \gg 260 \text{ K}$  para manganita pura estequiométrica), se da por la interacción  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  [166]. Los iones  $\text{Mn}^{3+}$  presentan configuración electrónica  $3d^4$ , con 4 electrones en su capa de valencia para un espín total de 2, aportando en consecuencia 4 magnetones de Bohr ( $\mu_{\text{Mn}^{3+}}=4\mu_B$ ) según su distribución en los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  (capítulo 2). Por otro lado, los iones  $\text{Mn}^{4+}$  tienen configuración electrónica  $3d^3$  y presentan espín total  $3/2$  que contribuyen con 3 magnetones de Bohr ( $\mu_{\text{Mn}^{4+}}=3\mu_B$ ).

Las interacciones a considerar se dan entonces entre pares de momentos magnéticos, que para este estudio, serán de dos tipos de estequiometrías, FM y AFM. Para el caso FM, se tienen interacciones  $\text{Mn}^{3+e_{2g}}-\text{Mn}^{3+e_{2g'}}$ ,  $\text{Mn}^{3+e_{2g}}-\text{Mn}^{4+d}$  y  $\text{Mn}^{3+e_{2g'}}-\text{Mn}^{4+d}$ , que tienen lugar a través de acoplamiento

to FM ( $J > 0$ ). Para el caso del compuesto AFM, las interacciones presentes son  $\text{Mn}^{3+e_{2g}}-\text{Mn}^{3+e_{2g'}}$ ,  $\text{Mn}^{3+e_{2g}}-\text{Mn}^{4+d}$  y  $\text{Mn}^{3+e_{2g'}}-\text{Mn}^{4+d}$  y  $\text{Mn}^{4+d}-\text{Mn}^{4+d}$  con un acoplamiento AFM ( $J < 0$ ) [167].

## 3.2. Diseño de las monocapas, bicapas y superredes

En las simulaciones Monte Carlo se estudian sistemas finitos de un número determinado  $N$  de partículas. Si se quiere calcular propiedades *bulk* es necesario minimizar los efectos de borde, considerar diferentes tamaños del sistema y finalmente realizar extrapolaciones al límite termodinámico. En este caso la elección más apropiada es utilizar condiciones de frontera periódicas (PBC- Periodic Boundary Conditions), las cuales consisten en generar una especie de hiper-toroide o hiper-cubo, en el que las partículas de cada borde de la muestra estarán interactuando con partículas de los bordes opuestos. En el caso de un sistema  $1D$  (fig. 3.1(a)) se observa de manera sencilla como se implementan las condiciones de frontera periódicas, pues la partícula uno de la cadena debe interactuar con la última. Haciendo un símil se puede entender como la formación de un anillo, o de un toroide en un sistema  $2D$  (figura 3.1(b)).

En forma matemática la implementación de las condiciones de frontera periódicas consiste en tomar vectores de traslación aplicados a las partículas en las fronteras del sistema. Para un observable cualquiera  $X$  en un punto  $P$  del sistema. Esto corresponde a una expresión del tipo:  $X(P) = X(P \pm L_i)$  con  $i = 1, \dots, D$ , siendo  $D$  la dimensionalidad del sistema y  $L_i$  una base ortogonal de vectores de la forma  $\vec{L}_i = L_i \vec{u}_i$  donde  $L_i$  es el tamaño lineal del sistema en la dirección del eje  $i$  (con vector unitario  $\vec{u}_i$ ) [168]. Cuando se desea estudiar películas delgadas, no se requieren las propiedades *bulk* y por ende se emplean condiciones de frontera periódicas en el plano  $x - y$  y condiciones de frontera libres (FBC- Free Boundary Conditions) en la dirección del crecimiento de la película, que en este caso se considera como el eje  $z$ .

El primer paso en la simulación es implementar la estructura cúbica simple (simetría cúbica, grupo espacial  $Pnma$ ) propia de la manganita. Con este fin, se consideran en detalle los espines atómicos y la estructura cristalina, dirigiendo la atención de los resultados computacionales a la caracterización

magnética del sistema. Con la finalidad de que el estudio sea lo más realista posible, se empleó un modelo tridimensional de la manganita tomando en cuenta las distribuciones iónicas y de orbitales como se muestra en la figura 2.8, con un número de coordinación de seis y las contribuciones reales de momentos magnéticos de cada tipo de ion. Se tomaron las posiciones atómicas y se implementaron en el programa, manteniendo las proporciones entre iones  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{34+}$  para generar una manganita estequiométrica y con el ánimo de reproducir resultados producidos por espectroscopía Mössbauer [168].

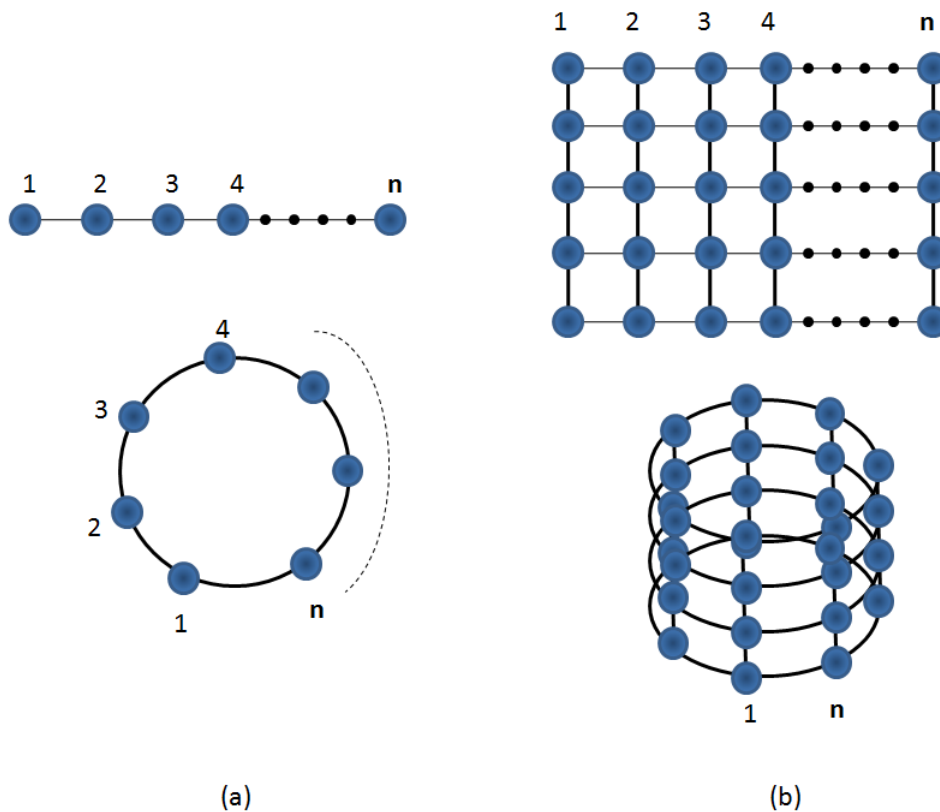


Figura 3.1: Representación esquemática de las condiciones de frontera (a) para 1D. (b) para 2D

Como resultado de la simulación, en la figura 3.2 se muestra una esquema de películas delgadas ferromagnética y antiferromagnética. En las figuras se observan los tres tipos de iones con diferentes proporciones entre ellos para ambas películas. Para el caso de las películas individuales, se llevaron

a cabo simulaciones con valores de  $L = 30$  celdas unidad ó parámetros de red y espesores  $d_{FM}$  y  $d_{AFM}$  que tomaron diversos valores en unidades de capas atómicas. En la figura 3.3 se muestran las bicapas FM/AFM construidas para simular los procesos de interacción entre capas ferromagnéticas y antiferromagnéticas, especialmente con el fin de obtener fenómenos como el  $H_{EB}$ . Inicialmente se implementó un modelo genérico, de iones de igual tipo y con espín  $\vec{S}_i = 1$ . La figura 3.3(a) muestra la bicapa FM/AFM construida para llevar a cabo dicho modelo. Una vez que se comprobó el buen desempeño del modelo se procedió a realizar los ajustes pertinentes para la aplicación de dicho modelo a bicapas de materiales reales como son las manganitas. En la figura 3.3(b), se observa el esquema de una bicapa con interface abrupta de  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ . Además de estas bicapas con interface abrupta, se implemento un sistema de bicapas de  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ , con una interface rugosa (figura 3.4). Este sistema se diseñó con el fin de estudiar la influencia de la rugosidad y la inhomogeneidad en el fenómeno de  $H_{EB}$ .

La construcción de la bicapa con interface rugosa se realizó empleando el siguiente procedimiento:

La construcción de la muestra comienza en principio con la generación de una capa ferromagnética de la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  empleando el método de Monte Carlo y el algoritmo de Metropolis. A continuación se describen brevemente los pasos realizados para la construcción de dicha capa [149]. Inicialmente se intentó acomodar los iones de una muestra genérica simulando la deposición por el método sputtering. Con este fin, se definieron parámetros necesarios, tales como el número de pulsos que se van a realizar, la cantidad de iones a ser depositados por pulso (número de iones a depositar iguales al área del sustrato), tamaño del sustrato, temperatura de construcción. En la dinámica de Monte Carlo se debe definir el número de pasos de relajación (Pasos de Monte Carlo) que serían utilizados en el proceso de la *difusión*. Como la simulación trataba de recrear el comportamiento de la deposición de iones, el algoritmo utilizado genera posiciones aleatorias confinadas en un área o sustrato. Los iones caen desde una altura definida cuidadosamente en la cual se contemplaba el peor de los casos de acomodación de los iones *lanzados*, como se muestra en la fig. 3.5(a). Estos iones, comenzaban a ubicarse en el sustrato definido, sin ningún orden preestablecido. Al tener ya una configuración aleatoria en cada uno de los pulsos, se aplicó el algoritmo de Metropolis que daría la posibilidad a cada uno de los iones de moverse de su posición, a una cercana (posiciones vecinas), siem-



pre y cuando estos cumplan con la condición de ser iones superficiales y el cambio sea energéticamente posible. La energía asignada a cada uno de los iones es proporcional a la cantidad de primeros vecinos con que cuenta. Posteriormente se realizó el cálculo energético para este ion si estuviese en una posición aleatoria vecina más próxima, y de esta forma se calcula un delta de energía mediante el cual se verifican las posiciones energéticamente más probables entre la posición actual y la temporal. Si se cumple que el delta de energía es menor que cero, este ion cambia de posición; de lo contrario, se le otorga otra posibilidad de cambio a través de la probabilidad:

$$p = \text{Exp}(-\Delta E/k_B T) \quad (3.1)$$

Siendo  $\Delta E$  la diferencia de energía que posee el ion magnético cuando se encuentra en la posición actual, y cuando cambia a una posición vecina escogida aleatoriamente. El resultado se compara con un número aleatorio entre 1 y 0 generado. Si se cumple que el número aleatorio es menor o igual que este valor  $p$ , el ion cambia de posición. De lo contrario el ion no cambia de posición y se pasa a evaluar el siguiente ion habilitado para difusión (figura 3.5(b)). De esta forma se realizan repeticiones cíclicas hasta obtener la cantidad de pulsos deseados y la cantidad de pasos de relajación requeridos formando así una película genérica rugosa. Ya teniendo la película, se comienza a etiquetar cada uno de los iones genéricos con una configuración ferromagnética con celdas magnéticas de manganeso en sus diferentes configuraciones electrónicas. Acto seguido lo que se hizo fue colocar una capa superior con configuración antiferromagnética de tal manera que llenase todas las posiciones disponibles y que tuviese un espesor equivalente a la de la ferromagnética creada anteriormente.

Posterior a la implementación del modelo de las bicapas FM/AFM tanto genéricas como para el caso de la manganita estudiada en este trabajo, se generalizaron los modelos para sistemas de multicapas y superredes. En la figura 3.6 se observa el diseño de la muestra para el caso de una superred  $(\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3)_n$ , con  $n = 4$ .

Al mismo tiempo que se llevaba a cabo la construcción de las muestras, se le asignaba a cada ion un valor de espín inicial, de acuerdo al modelo clásico de Heisenberg y al tipo de ion. En la fig. 3.7 se muestra el esquema de iones para un plano de la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  en estado ferromagnético. De la imagen se puede observar que los iones con lóbulos ( $\text{Mn}^{3+eg}$  y  $\text{Mn}^{3+eg'}$ ) poseen espines de mayor tamaño que los iones representados por