



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICA

Efectos de Interfaz en bicapas de
 $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3(AF\bar{M})/Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3(F\bar{M})$
crecidas por la técnica de pulverización catódica DC

CARLOS WILLIAM SÁNCHEZ

SANTIAGO DE CALI, COLOMBIA
OCTUBRE 4 DE 2018

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Efectos de Interfaz en bicapas de
 $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3(AF\bar{M})/Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3(F\bar{M})$
crecidas por la técnica de pulverización catódica DC

CARLOS WILLIAM SÁNCHEZ

DIRECTOR:
DR. WILSON LOPERA MUÑOZ

Trabajo presentado como requisito parcial para optar al título de
Doctor en Ciencias Física.

SANTIAGO DE CALI, COLOMBIA
OCTUBRE 4 DE 2018

*Que los retos no opaquen tu juicio,
el objeto de la vida no es otro que vivirla,
aprende, disfruta y se feliz.
Gracias a todos...*

Agradecimientos

Agradezco muy sinceramente al director de este trabajo al Dr. Wilson Lopera Muñoz director del grupo de películas delgadas de la Universidad del Valle. A la profesora María Elena Gómez de Prieto, al profesor Pedro Prieto gracias por su apoyo para sacar adelante este trabajo; gracias por proporcionarme las herramientas necesarias para culminar esta investigación.

Agradezco muy sinceramente a todos los integrantes del grupo de películas delgadas de la Universidad del Valle, por su colaboración en el crecimiento y la caracterización de las muestras usadas en esta investigación, y por el intercambio y adquisición de conocimiento en los seminarios del grupo. Un agradecimiento especial al Dr. John Edward Ordoñez, Dr. Lorena Marín Mercado, Dr. David Reyes Vásquez, MSc. Claribel Domínguez y a todos los integrantes del grupo que aportaron de una u otra forma a la ejecución de esta investigación. A Yolima Pérez e Ingrid Buitrago Yacumal por su inmenso apoyo. A John Schneider por su amistad, su asistencia técnica y colaboración.

A mi madre y a mi hermana por estar siempre conmigo, por apoyarme por ser mi fuerza en este camino de desarrollo personal y por todo el amor que me han dado.

A Carlos Arango por su gran amistad y por su gran ayuda en el soporte técnico que brindo al laboratorio de películas delgadas durante la realización de este trabajo. Al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales de la Universidad del Valle por su contribución a la movilidad indispensable para la culminación de este proyecto.

Finalmente quiero agradecer a la Universidad del Valle, al Departamento de Física, por la colaboración otorgada durante el desarrollo de la Maestría en Ciencias - Física. A los Jurados de este trabajo por su tiempo y valoración y aportes, muchas gracias.

Este trabajo fue apoyado parcialmente por la Universidad del Valle con el proyecto: "*Efectos de Interfase en bicapas de $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3(FM)$ / $Pr_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3(AF)$ crecidas por la técnica de pulverización catódica*" con C.I. 71057 , y por el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales - CENM de la Universidad del Valle.

Resumen

El óxido de manganeso con estructura Perovskita, $R_{1-x}A_xMnO_3$, donde R y A son elementos metálicos de tierras raras y alcalinas, respectivamente, presenta dos posibles estados base; uno de metal ferromagnético y uno de aislante antiferromagnético acompañado por el ordenamiento orbital y/o de carga. Uno de los fenómenos más estudiados de estas manganitas son las propiedades de magneto transporte que muestran una magnetorresistencia colosal. Las manganitas de Lantano dopadas con Calcio, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (LCMO), son materiales que exhiben propiedades ferromagnéticas (FM) o antiferromagnéticas (AF) dependiendo de la concentración de Ca . Para el caso $x = 1/3$ se tiene un material tipo ferromagnético que es de especial interés en el desarrollo de dispositivos electrónicos (espintrónica), específicamente en la implementación de memorias no volátiles magnéticas. Otro tipo es la manganita de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (PCMO) con $0.3 \leq x \leq 0.5$ que es antiferromagnético aislante con ordenamiento de carga en campo magnético cero. En esta manganita, la aplicación de un campo magnético induce la transición desde el estado aislante al estado conductor. En el desarrollo de este trabajo, inicialmente, se lleva a cabo la investigación en manganitas de La dopadas con Ca , tipo perovskita, de la forma $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ con características antiferromagnéticas y manganitas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ferromagnéticas a baja temperatura con $T_C \sim 164K$ determinando sus características estructurales, químicas, físicas y morfológicas al ser depositadas sobre sustratos monocristalinos de $SrTiO_3$. Posteriormente se estudió el efecto de interfaz en bicapas de los dos materiales $LCMO(AF)/PCMO(FM)$ en las que se determinó la presencia de la anisotropía magnética teóricamente presente en arreglos FM/AF y AF/FM, con un campo de polarización de intercambio (H_{EB}) $\approx 150Oe$. El fenómeno de anisotropía de intercambio (EB) es usualmente relacionado con el anclaje que presentan los espines FM con los AF en la interfaz y a fenómenos como la rugosidad y las tensiones estructurales dentro de los materiales que conforman la bicapa. Para este caso se descubrió que el PCMO crecido sobre el STO, presenta la anisotropía magnética sin encontrarse en presencia directa con una fase de material AF, este fenómeno es conocido como anisotropía magnética unidireccional intrínseca. Este fenómeno aporta casi la mitad de la contribución del H_{EB} medido para la bicapa.

PACS: 75.30.Et, 75.47.Gk, 68.55.Ln, 77.55.-g, 68.55.Ln, 73.50.-h, 81.15.Cd

Palabras Claves: películas delgadas, interfase, magnetorresistencia, *Exchange Bias*, pulverización catódica.

Abstract

The manganese oxide with perovskite structure, $R_{1-x}A_xMnO_3$, where R and A are a rare and alkaline earth metals, respectively, present two possible ground states; one of ferromagnetic metal and one of antiferromagnetic insulation accompanied by orbital and/or charged ordering. One of these manganites most studied phenomena are the magnetic transport properties which show a colossal magnetic resistance. The lanthanum manganites doped with Ca , $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, are materials that show ferromagnetic and antiferromagnetic properties depending on Ca concentration. For the case $x = 1/3$ we have a ferromagnetic type material that is of special interest in the development of electronic devices (spintronics), specifically in the implementation of non-volatile magnetic memories. Another kind of manganite it is $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ one with $0.3 \leq x \leq 0.5$ that is an insulating antiferromagnetic with charge ordering in magnetic field zero. On this manganite, the appliance of a magnetic field induces the transition from insulating state to the conductive state. Initially on the development of this Thesis, the research is carried out on perovskite type La doped Ca manganites which form is $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ with antiferromagnetic characteristics and $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ manganites with $T_C \approx 164K$ determined by its structural, chemical, physical and morphologic characteristics when placed over $SrTiO_3$ monocrystalline substrates. Later the interface effect is studied on bilayers of the two materials $LCMO(AF)/PCMO(FM)$ where it is determined the presence of magnetic anisotropy present in somethings FM/AF arrangements and viceversa, with a $H_{EB} \approx 150Oe$. The EB phenomena is usually related to the bonding that the FM spins present with the AF spins in the interface and to phenomena like roughness and structural tensions inside of the materials that form the bilayer. For this case it was discovered that $PCMO$ grown on STO , presents magnetic anisotropy without the direct presence of a AF material phase, this phenomena is known as intrinsic Exchange Bias. This effect provides almost half of the H_{EB} contribution measured for the bilayer.

PACS: 75.30.Et, 75.47.Gk, 68.55.Ln, 77.55.-g, 68.55.Ln, 73.50.-h, 81.15.Cd

Keywords: thin films, interface, magnetoresistance, *Exchange Bias*, sputtering, pinning.

Índice general

Introducción	1
1. Manganitas	5
1.1. Manganitas Tipo Perovskita	5
1.2. Estructura Cristalina de las Manganitas Tipo Perovskita	8
1.3. Diagrama de Fases Magnéticas	9
1.3.1. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$	9
1.3.2. $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$	12
1.4. Interacciones Magnéticas	13
1.4.1. Teoría de Doble Intercambio	15
1.4.2. Efecto Jahn-Teller	17
1.4.3. Efecto Jahn-Teller en Cristales de Manganita	19
2. Anisotropía magnética unidireccional	21
2.1. Anisotropía magnética unidireccional o <i>Exchange Bias</i>	21
2.2. Anisotropía magnética unidireccional intrínseca	26
3. Diagnóstico Morfológico de Superficies	29
3.1. Parámetros estadísticos en el estudio de superficies	29
3.2. Análisis estadístico de la rugosidad	30
3.3. Análisis Fractal de superficies	32
3.4. Dimensión Fractal	34
3.5. Modelos teóricos de crecimiento	36
4. Métodos Experimentales	38
4.1. Fabricación de Blancos	38
4.1.1. Balance estequiométrico blanco de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	39
4.1.2. Balance estequiométrico blanco de $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$	41
4.1.3. Proceso térmico	42
4.2. Crecimiento de Películas Delgadas	44
4.2.1. Equipo de Pulverización Catódica DC	45
4.2.2. Películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	46
4.2.3. Películas delgadas de $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$	47
4.3. Caracterización Estructural	48
4.3.1. Difracción de Rayos X	48
4.3.2. Difracción de Rayos X en Incidencia Rasante	51
4.3.3. Mapas del Espacio Recíproco	52

4.3.4. Microscopia de transmisión electrónica	56
4.4. Caracterización Magnética	58
4.4.1. Sistema de Medidas de Propiedades Físicas	58
4.4.2. Magnetómetro de Muestra Vibrante	58
4.5. Caracterización Morfológica	60
4.5.1. Microscopia de Sonda de Barrido	60
4.5.2. Microscopia electrónica de Barrido	63
4.6. Caracterización Química	64
4.6.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva	64
5. Resultados y Análisis	67
5.1. Estudio de las manganitas en bloque	67
5.2. Estudio de películas delgadas de manganitas	77
5.2.1. Películas delgadas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	77
5.2.2. Estudio de Bicapas $PCMO(FM)/LCMO(AF)$	89
5.2.3. Anisotropía Magnética Unidireccional en bicapas de PC- MO2/LCMO7/STO(100)	106
6. Conclusiones y perspectivas	109
6.1. Conclusiones	109
6.2. Perspectivas	110
Anexos	112
Referencias	118
Abreviaturas	124

Índice de figuras

1.1.	Estructura cristalina de la Perovskita, con composición ABX_3 , donde los iones A estan ocupando el centro del cubo, rodeado de 12 átomos de tipo X y los átomos B ocupando los vértices del cubo, rodeado por 6 átomos de tipo X	5
1.2.	Resistividad dependiente de la temperatura para la $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ con $x = 0.3$ a varios campos magnéticos. El detalle es el diagarma de fase en el plano temperatura-campo magnético. <i>Tomioka and Tokura</i> (1999) [15] . . .	7
1.3.	Estructura Cristalográfica de la manganita $A_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($A = La, Pr$) .	9
1.4.	Diagrama de fase de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ según la concentración de Ca . . .	10
1.5.	Configuración de espines antiparalelos por capas del Mn en el sistema $LaMnO_3$ en bloque ($T < 140K$).	10
1.6.	a) Dependencia de la magnetización (Δ) y la resistividad ($\bullet$) con la temperatura para una capa delgada ($d = 200nm$) de la manganita ferro $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$. b) Dependencia de la resistividad ($\circ$)y su derivada (Δ) con la temperatura para una capa delgada ($d = 100nm$) de la manganita antiferro $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ [35].	12
1.7.	Diagrama de fase de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$. PI y FI denotan estados aislante paramagnético y aislante ferromagnético, respectivamente. Para densidad de huecos entre 0,3 y 0,5, existe el estado aislante antiferromagnetico (AFI) en la fase aislante de orden de carga/orbital (COI). El estado aislante antiferromagnetico inclinado (CAFI), el cual puede ser una mexcla de estados FM-AF, también ha sido identificada entre $x = 0.3$ and 0.4. Reproducida desde Tomioka and Tokura (1999). [15]	13
1.8.	Los cinco tipos orbitales d de los metales de transición	14
1.9.	Ordenamiento de los diferentes tipos de orbitales en perovskitas de óxidos de manganeso	14
1.10.	Estados electrónicos de los iones de Mn^{3+} y Mn^{4+}	15
1.11.	Orientación de los espines itinerantes y espines localizados del manganeso [22]	16
1.12.	Efecto magnetorresistivo en manganitas .(a) Manganita $LaMnO_3$, paramagnético.(b) $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ para $T \ll T_C$, ferromagnético (c) $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ para $T \sim T_C$, el material es paramagnético (d) al ser sometido aun campo magnético coercitivo H hay una disminución de la resistencia (magnetorresistencia negativa)	16
1.13.	Efecto Jahn-Teller	17
1.14.	Formación de un polaron por el efecto Jahn-Teller sobre el Mn^{+3}	20

2.1.	Modelo clásico de EB. Orientaciones relativas de los momentos magnéticos en el AFM y FM se muestran esquemáticamente, ilustrando el desplazamiento lateral de la curva de magnetización. Se puede observar el campo de EB, H_{EB} y el campo coercitivo HC [45]	22
2.2.	Ciclo de Histéresis magnética de muestras de $Co_{56}/(CoO)_{32} - (MgO)_{12}$ medidas a 2 K después de enfriar la muestra con sin campo magnético aplicado (ZFC), donde se observa corrimiento de la curva de histéresis y con campo magnético aplicado de 5 kOe (FC), respectivamente. El inserto muestra el detalle de el ciclo de histéresis [52]	23
2.3.	Esquema de inversión de la magnetización a través de la medidas de modulación del EB y magnetometría. (a) es un ejemplo de cómo la conmutación de la magnetización puede ocurrir en un sistema con conmutación reversible o EB. Inicialmente, la capa magnética está en el estado $-MS$ con EB positivo. Cuando se cambia a EB negativo la magnetización cambia a $+MS$. (b) curvas de histéresis magnética de la multicapas (BFO / LSMO / STO) obtenidas a partir de mediciones SQUID a 7 K. Las curvas se muestran para las mediciones de campo después de ser enfriada desde 350 K en $+1T$ (rojo) y en $-1T$ (azul). El recuadro muestra una curva de histéresis magnética para una estructura $BFO/STO/LSMO/STO$, sin EB después de aplicar un campo enfriamiento [41]	24
2.4.	Máximo corrimiento en una medida de EB para (FM) $SrRuO_3$ / (AF) $La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_3$ para bicapas optimizadas [LSFO (110 nm)/SRO(10 nm)] [47]	25
3.1.	Esquema transversal de una superficie y parámetros de rugosidad.	30
3.2.	Condiciones de oblicuidad (a) y curtosis (b).	32
3.3.	Tamaño de ventana vs función de correlación de altura-altura para diferentes tamaños de ventana de observación en una muestra de $PCMO/STO$.	34
3.4.	Dimensión fractal (dimensión compás) de una curva usando dos diferentes longitudes de regla.	35
4.1.	Perfil de temperatura para el proceso de calcinación donde se busca eliminar el agua presente como humedad absorbida, eliminar el dióxido de carbono y/u otros compuestos orgánicos que se han adherido a la mezcla durante el proceso	43
4.2.	1 ^{er} Perfil de temperatura para el proceso de sinterización de los polvos, a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla.	44
4.3.	2 ^o Perfil de temperatura para el proceso de sinterización, con el que se obtiene una pieza consolidada y compacta.	44
4.4.	Esquema del Montaje experimental del sistema de pulverización catódica DC del laboratorio de películas delgadas	46
4.5.	Diagramas de dispersión de diferentes estados de un material monoatómico.	49
4.6.	Vista esquemática de los diferentes ángulos envueltos en una medida de Difracción de Rayos X (DRX)	49
4.7.	(a) Difractómetro de rayos X, X' Pert Pro marca Panalytical. (b) Detector PIXcel de rayos X.	50

4.8. Geometría para difracción de incidencia rasante se caracteriza por un pequeño ángulo α de incidencia que se mantiene constante durante la medida [94]	52
4.9. Esquema de construcción de un mapa del espacio recíproco	53
4.10. Efectos de acople entre capas	54
4.11. Estrés de acople en películas delgadas	54
4.12. Configuración del Difractómetro para RSM	55
4.13. Geometrías exploratorias RSM	55
4.14. (a) Imagen de un microscopio TEM y (b) Esquema básico de un microscopio TEM	57
4.15. (a) Equipo Helios Nanolab e (b) Interacción del <i>ion beam</i> con la muestra	57
4.16. Corte transversal de un equipo PPMS producido por la <i>Quantum Design</i> , en esta figura se observan las partes que constituyen el equipo junto con el sistema de varios termómetros controlan con precisión la temperatura mientras se varia a una rata constante. Imagen tomada del catálogo 1070-002 Rev. A0, de la <i>Quantum Design</i> ©.	58
4.17. Esquema Básico del VSM. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán.	59
4.18. (a) Sistema de Detección de la Desviación del Rayo luminoso para un AFM Figura y (b) Curva de fuerza interatómica en función de la distancia	61
4.19. Corrimiento de la Frecuencia de Resonancia en un Soporte en modo no contacto.	63
4.20. (a) Interacción de los rayos X y la materia y (b) Esquema básico de un microscopio electrónico de barrido	65
4.21. Representación del volumen de análisis creado por la interacción entre un haz de electrones y la muestra (Fluorescencia de rayos X, electrones Auger, electrones secundarios y electrones retrodispersados)	66
5.1. (a) Imagen SEM y (b) Espectro de EDX tomado para un área de estudio de $50\mu m \times 50\mu m$	68
5.2. Patrón de difracción de rayos X para $Pr_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$	69
5.3. Estructura cristalina del $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$, con grupo espacial P_{bnm} y número de grupo espacial 62. Imagen generada con el software VESTA	70
5.5. Variación de la magnetización (M) con el campo magnético (H) para material en bloque de PCMO y (b) Detalle de la curva de M vs H para 10K	71
5.4. Curvas de Resistencia en función de la temperatura del PCMO2 en bloque a ZFC (a) y a 6 T (b) de campo magnético aplicado del PCMO2 en bloque	72
5.6. Magnetización en función de la temperatura para la muestra de PCMO2 enfriada sin campo magnético aplicado y con un campo de medida de 1T. Aquí se muestra la técnica para determinar la temperatura de Curie planteada por V. Rubi <i>et al</i> [90]	73
5.7. Dependencia de la magnetización con la temperatura para PCMO2 medidas enfriando sin aplicar campo magnético (ZFC).	74

5.8. Variación de la T_C con el campo aplicado.	74
5.9. Dependencia de la magnetización con la temperatura para PCMO2.	75
5.10. Patron de difracción de rayos X para una muestra en bloque del sistema $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$	76
5.11. Estructura cristalina del $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$, con grupo espacial P_{nma} y número de grupo espacial 62. Imagen generada con el software VESTA	76
5.12. Difractograma de rayos X de películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ obtenidas por incidencia rasante (a) Detalle del difractograma alrededor de $2\theta = 40^\circ$ (b)	78
5.13. (a) Dependencia con el espesor del volumen de celda cristalina unitaria y (b) los parámetros de red.	79
5.14. Difractograma de rayos X de películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ a diferentes tiempos de recocido	80
5.15. Dependencia del (a) parámetro de red c y (b) volumen cristalino con el tiempo de recocido de películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	82
5.16. Imagen SEM (a) sin recocido y (b) con recocido, abajo espectros de EDX (c) sin recocido y (d) con recocido de películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	83
5.17. Imágenes de AFM de $5\mu m \times 5\mu m$ para espesores de 49 nm (a), 98 nm (b) y 147 nm (c)	85
5.18. Variación de los parámetros (a) R_a , R_q y R_s (b) $\xi_{ }$ con el espesor de películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	86
5.19. Variación de los parámetros (a) α (b) D_s con el espesor de las películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	87
5.20. Imágenes de AFM de $5\mu m \times 5\mu m$ para t_A iguales a 60 min (a), 120 min (b), 240 min (c) y 360 min (d)	88
5.21. Variación de la Rugosidad (R_a , R_q y R_{sat}) con el tiempo de recocido de las películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	89
5.22. Variación de (a) $\xi_{ }$ y (b) α con el tiempo de recocido de las películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	90
5.23. Variación de (a) D_s y (b) GS con el tiempo de recocido de las películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$	91
5.24. Espesores en bicapas de PCMO/LCMO/STO y LCMO/PCMO/STO	92
5.25. Imagen TEM de alta definición de la interfaz LCMO/STO (a), patrón de difracción de electrones del LCMO (b) y STO (c)	93
5.26. Imagen TEM de alta definición de la interfaz PCMO/LCMO (a), patrón de difracción de electrones del la bicapa (b) y manchas superpuestas del patrón de PCMO y el LCMO	94
5.27. Imagen TEM de alta definición de la interfaz PCMO/STO (a), reflejos para la película delgada PCMO crecida sobre el sustrato STO (b) y patrón de difracción de electrones del STO (c)	95
5.28. Imagen TEM de alta definición de la interfaz PCMO/LCMO (a) y los puntos de máxima intensidad (spot) sobre puestos en el patrón de difracción(b)	96
5.29. Imagen TEM de alta definición de la interfaz PCMO/STO (a) y puntos de máxima intensidad (spots) sobre puestos en el patrón de difracción para la interfaz de granos de PCMO-PCMO(b)	97

5.31. Patrones de difracción de rayos X de películas de PCMO, LCMO y de la bicapas de PCMO/LCMO crecidas sobre sustratos de STO (100).	97
5.30. Imágenes TEM de alta resolución para STO [001](a), LCMO[$\bar{1}10$](b) y PCMO [$\bar{1}01$](c)	98
5.32. Curvas rocking de películas delgadas de (a) LCMO , (b) PCMO y (c) bicapas	100
5.33. RSM del sustrato de STO y la capa de PCMO	101
5.34. RSM de la capa de LCMO crecida sobre el sustrato de STO	103
5.35. RSM de las bicapas de PCMO	105
5.36. Ciclos de histéresis, medidos a 10K, (a) de películas delgadas de PCMO/STO y (b) de bicapas PCMO/LCMO/STO para ZFC y FC 700 Oe.	108
6.1. Certificado de <i>Latin American Symposium on Solid State of Physics</i> (SLAFES XXIII)	113
6.2. Certificado de <i>XXVII Congreso Nacional de Física</i>	113
6.3. Certificado de <i>IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum</i>	114
6.4. Certificado de <i>Sexta Escuela Nanoandes 2016</i>	114
6.5. Portada artículo publicado en <i>Materials Today: Proceedings</i>	115
6.6. Portada artículo sometido en <i>Journal of Physics: Conference Series</i> .	116
6.7. Portada artículo sometido en <i>Revista Mexicana de Física</i>	117

Índice de tablas

3.1. Valores del exponente de escalamiento para varios modelos de crecimiento local descritos por la ecuación de continuidad. ($d=2$)	37
4.1. Datos de los precursores	39
4.2. Información de elementos químicos usados en la reacción	39
4.3. Ciclos de Presión y temperatura para la fabricación PCMO2 en bloque	43
4.4. Condiciones de deposito de películas de PCMO	47
4.5. Condiciones de deposito de películas de LCMO	48
4.6. Ángulos entre la superficie de la muestra y direcciones del haz K_0 , K y el vector de dispersión Q para las configuraciones simétricos y asimétricos del difractómetro [94]	52
5.1. Porcentajes de elementos obtenidos del análisis superficial por EDX	67
5.2. Parámetros de red calculados en base al RMS	102
5.3. Parámetros de estrés para la película de PCMO crecida sobre STO	102
5.4. Parámetros de red calculados en base al RMS de LCMO /STO	104
5.5. Parámetros de estrés para la película de LCMO crecida sobre STO	104
5.6. Parámetros de red calculados en base al RMS de la bicapa	106
5.7. Parámetros de estrés para las bicapas PCMO/LCMO/STO crecida sobre STO	106

Introducción

Las propiedades magnéticas de los materiales son manifestaciones macroscópicas, cuyo origen microscópico se encuentra en el espín nuclear atómico, el espín de los electrones y en los momentos magnéticos relacionados con sus respectivos movimientos e interacciones. Los materiales con estequiometría $R_{1-x}A_xMnO_3$, donde R es un ion de una tierra rara trivalente y A es dopante divalente, constituyen estructuras perovskitas de gran interés como en el caso de $R = La$ y $A = Ca$, donde se obtiene un compuesto conocido como manganitas de lantano dopada con calcio, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, que exhibe propiedades ferromagnéticas (FM) o antiferromagnéticas (AF) dependiendo de la concentración de Ca [1]. Para el caso $x = 0.7$ se tiene un material tipo AF que presenta un renovado interés debido a su aplicación en el desarrollo de dispositivos como memorias magneto resistivas, debido a recientes estudios en el área de la conmutación resistiva donde se han encontrado resultados promisorios [2]. Por otro lado con $R = Pr$ y $A = Ca$, se obtiene un compuesto conocido como manganita de praseodimio dopada con calcio, el cual presenta una gama amplia de transiciones a las que se asocian comportamientos magnéticos diversos, además es uno de los pocos materiales implementados como dispositivo magnetorresistivo en memorias [3]. Para el caso cuando $x = 0.2$ se tiene un material FM a bajas temperaturas que al juntarse con un material AF exhibe un comportamiento de anisotropía magnética unidireccional tal y como lo demuestran los resultados de este trabajo [4]. Estos materiales presentan una gran riqueza de fenómenos físicos, donde entran en juego altas correlaciones de carga, espín y grados de libertad estructural mostrando una vasta diversidad de fenómenos en su mecanismo de transporte, algunos de los cuales en principio pueden ser explicados mediante el modelo de doble intercambio [5], de superintercambio y la distorsión de Jahn-Teller.

El estudio de las manganitas se remontan a las investigaciones adelantadas por Jonker y Van Saten [6, 7] en la década de 1950, cuando por primera vez se correlacionaron los cambios en la conductividad eléctrica con un cambio en el orden magnético del material ya que, por debajo de la temperatura de Curie (T_C), el material mostraba un comportamiento ferromagnético junto con un importante incremento de la conductividad eléctrica, pero no fue sino hasta mediados de la década de 1990, cuando se puso en evidencia de resistencia colosal con la aplicación de un campo magnético externo, este efecto fue denominado magnetorresistencia colosal (CMR) [8,9]. Las investigaciones realizadas desde entonces mostraron que la CMR tiene un origen diferente de la magne-

torresistencia gigante (GMR). En efecto, las manganitas que presentan CMR entran a determinada temperatura en un régimen de separación de fases. Esto quiere decir que al material le cuesta más o menos la misma energía adoptar microscópicamente un ordenamiento ferromagnético (que en este caso una fase conductora eléctrica) o un ordenamiento AF (que lleva a que la carga se ordene espacialmente dando lugar a un aislante eléctrico). Sólo necesita de un pequeño estímulo externo para que alguna de las dos fases (la fase FM conductora o la AF aislante) sea la que se estabilice, esto se hace evidente con diferentes compuestos y dopantes. Los pequeños defectos estructurales generan tensiones internas en la estructura cristalina, lo que también favorece una u otra fase. De esta manera, el material se subdivide naturalmente en zonas aislantes y conductoras y bastará con aplicar un pequeño campo magnético (o eléctrico) externo para desbalancear completamente el equilibrio de fases, convirtiendo un material prácticamente aislante en un material conductor. Esto produce un cambio colosal en la resistencia con sólo un pequeño campo magnético, es decir, una magnetorresistencia colosal.

Un fenómeno de interés en bicapas de manganitas AF/FM o viceversa es el efecto de anclaje de los dominios magnéticos FM cercanos a la interfaz debido a la interacción entre átomos vecinos generando un corrimiento en la curva de histéresis magnética (M vs H), este fenómeno es conocido como anisotropía magnética unidireccional o por la expresión en inglés *Exchange Bias* (EB) [4]. El EB está presente en una gran cantidad de arreglos FM/AF de diferentes materiales, entre ellos las manganitas en las que se ha estudiado ampliamente específicamente la estequiometría usada en el desarrollo de este trabajo [10]. Este fenómeno es de interés para el desarrollo de dispositivos en espintrónica y en general brinda la posibilidad de desarrollo de dispositivos de almacenamiento. En esta investigación se aborda el estudio de un fenómeno anómalo de anisotropía unidireccional presente en la capa única de la manganita de praseodimio, este fenómeno es conocido como anisotropía unidireccional intrínseca, observado en 2005 por primera vez por Niebieskikwiat y Salamon [11].

Aún está en proceso la obtención de un modelo microscópico que explique el conjunto de propiedades que muestran las manganitas. Particularmente se ha puesto en evidencia el papel fundamental que juega la interacción de los electrones con las oscilaciones de la red, conformando una cuasi-partícula llamada “polarón”, lo que explicaría en parte la aparición del efecto isotópico en las manganitas y la dependencia de su ordenamiento magnético al aplicar presiones externas. En este tipo de material se han observado evidencias experimentales sobre la conformación de una separación de fases nanoestructurada para temperaturas superiores a la temperatura de ordenamiento ferromagnético. Otro fenómeno que ha requerido la formulación de varias teorías para su comprensión es el de EB en el que no basta solo con considerar fenómenos de interfaz para su determinación sino que es necesario considerar fenómenos como la rugosidad de la interfaz, la distorsión de la red y separación de fases dentro de los materiales (vidrio de espín). En este trabajo se busca contribuir al panorama de fenómenos físicos observados abordando el

fenómeno de anisotropía magnética unidireccional anómalo en la capa única de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ comparándolo con el fenómeno clásico de interfaz en el arreglo $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3/La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ a la vez que se correlaciona con parámetros morfológicos de superficie.

En este estudio se crecieron películas delgadas de la fase AF con composición $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ (*LCMO7*), películas de la fase FM con composición $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ (*PCMO2*) y bicapas de *PCMO2/LCMO7* mediante la técnica de pulverización catódica DC a altas presiones de oxígeno sobre sustratos de $SrTiO_3$ (001). Las muestras fueron caracterizadas estructuralmente mediante difracción de rayos X y mapas del espacio recíproco, microscopia TEM, químicamente mediante espectroscopía de energía dispersiva y morfológicamente mediante SEM y microscopia de fuerza atómica.

En este trabajo se reportan la anisotropía magnética unidireccional intrínseca presente en el $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ a bajas temperaturas y como ésta es una componente de la anisotropía de las bicapas de *PCMO2/LCMO7*.

En el capítulo 1, se presenta la fundamentación teórica correspondiente a los temas tratados en este trabajo. Se comienza por una descripción de la estructura de la manganita de lantano dopadas con calcio, sus características eléctricas y magnéticas mediante un análisis del diagrama de fases correspondiente, luego se establece un estudio similar para el caso de las manganitas de praseodimio dopadas con calcio.

En el capítulo 2, se estudian los conceptos inherentes al estudio del EB, especialmente enfocado en los resultados con manganitas y luego se expondrán los conceptos relacionados con la determinación de la rugosidad superficial en las películas obtenidas.

En el capítulo 3, se estudian los conceptos relacionados al diagnóstico morfológico de la superficies, ya que este estudio es crucial para el diagnóstico superficial tanto de películas como de las bicapas.

En el capítulo 4, se exhiben las herramientas experimentales empleadas para caracterizar las muestras, así como los equipos usados para el depósito de las películas, análisis estructural, químico, morfológico y magnético a bajas temperaturas que nos permite evidenciar los fenómenos de interfaz presentes en las bicapas en el rango en el que estos materiales exhiben su comportamiento FM y AF.

En el capítulo 5, se establece la discusión de los diferentes resultados obtenidos evidenciando el comportamiento estudiado.

Por último se consignan las conclusiones que se desprenden de esta investigación basadas en el análisis teórico y experimental de los resultados obtenidos.

Esta forma de exponer la fundamentación teórica, los procedimientos empleados y los resultados obtenidos constituyen una estructura coherente que permite dar claridad a las ideas desprendidas de esta tesis doctoral, a la vez que, se contribuye al estado actual de la investigación en el área de las man- ganitas.

Capítulo 1

Manganitas

1.1. Manganitas Tipo Perovskita

La Perovskita es un mineral de Calcio (óxido del calcio y del titanio, $CaTiO_3$) descubierto en los montes Urais de Rusia por Gustav Rose en 1839 y que fue nombrado en nombre del mineralogista ruso L. el Perovski (1792-1856). La Perovskita presenta una estructura cristalina pseudocúbica, pseudooctaédrica, masiva, granular o de maclas. Esta estructura es el prototipo de muchos sólidos de composición ABX_3 , particularmente óxidos. En su forma ideal, la estructura de perovskita es cúbica, con los iones A ocupando el centro del cubo y rodeado de 12 átomos de tipo X y los átomos B ocupando los vértices del cubo y rodeado por 6 átomos de tipo X, como se esquematiza en la Fig.1.1 La suma de las cargas de los iones positivos A y B debe ser de 6 ($A^{2+}B^{4+}$, $A^{3+}B^{3+}$, ...). La estructura de tipo perovskita se presenta en materiales que tienen propiedades eléctricas muy interesantes como los sólidos piezoeléctricos, ferroeléctricos y los superconductores de alta temperatura crítica.

En los años cincuenta *G.H. Jonker* y *J.H. Van Santen* [12] investigaron estructuras tipo perovskitas del tipo $RMnO_3$, con $R = La, Pr$ etc. Basados en óxidos de manganeso con elementos lantánidos. Estos sistemas tienen

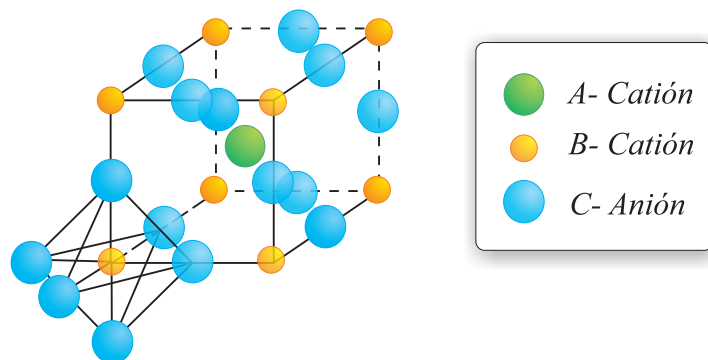


FIGURA 1.1: Estructura cristalina de la Perovskita, con composición ABX_3 , donde los iones A están ocupando el centro del cubo, rodeado de 12 átomos de tipo X y los átomos B ocupando los vértices del cubo, rodeado por 6 átomos de tipo X

composición $A^{3+}B^{3+}O_3^{-2}$. El sistema $LaMnO_3$, mostró propiedades antiferromagnéticas a una temperatura de 210 K, mientras que otros compuestos como el $LaCrO_3$ y $LaFeO_3$ no presentaban éstas propiedades. Sin huecos dopantes, el compuesto $LaMnO_3$ (*LMO*) es aislante para todas las temperaturas. No obstante cuando el ión La^{3+} en *LMO* es sustituido por un catión divalente como en $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Sr$ o Ba), el material es generalmente un metal ferromagnético (*FM*) por debajo de T_C y aislante paramagnético (*PM*) sobre T_C en $\sim 0.2 < x < 0.5$ [13]. Debido a la distorsión de la red, el compuesto *LMO* dopado no es una estructura perovskita cubica ideal, es más, presenta características anisotrópicas. La magnetorresistencia anisotrópica (*AMR*), como una de las propiedades importantes, se ha investigado extensamente para el uso en novedosas aplicaciones en nuevos dispositivos [14]. El $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ con $1 \geq x \geq 0$, presenta un diagrama de fases rico en propiedades magnéticas, como severa más ampliamente en la sección 1.3. El ordenamiento ferromagnético en este compuesto se relaciona con la aparición de valencias en el Manganeseo, *Mn*, más altas que tres. Este incremento en la valencia del Mn aparece en la formación de cristales de: $La^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-} - A^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$ (A : ion divalente = Ca, Sr, Ba), obteniendo los siguientes óxidos binarios: $LaMnO_3 - CaMnO_3$, $LaMnO_3 - SrMnO_3$, $LaMnO_3 - BaMnO_3$. En ellos se observó que para ciertos rangos de composición, existía ordenamiento ferromagnético. Los compuestos que presentaban manganeso trivalente y tetravalente se designaron con el nombre de manganitas.

En la manganita $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ (*PCMO*) se presenta un ancho de banda electrónico estrecho (*W*) [15], que lo distingue de otras manganitas más estudiadas, por ejemplo $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (*LSMO*) con un *W* ancho [16] y $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (*LCMO*) con un *W* intermedio [17]. Debido al *W* estrecho, el *PCMO* es aislante en todo el rango de dopaje de huecos, pero aún así, posee una variedad de fenómenos físicos intrigantes. En el *PCMO*, el rango de dopaje de huecos entre $x = 0.3$ a 0.5 es el más estudiado ya que presenta una fase estable de ordenamiento de carga (*CO*) y tras la aplicación de un campo magnético o eléctrico externo puede conducir a un estado de magnetoresistividad colosal y una transición de primer orden metamagnética irreversible [18], ver Fig. 1.2. Para el caso de dopajes bajos se presentan propiedades físicas interesantes, y la competencia de fases no esta bien explorada. Por ejemplo, la magnetización fotoinducida [19] se ha reportado para el *PCMO* con $x = 0.1$, que es significativamente diferente de la reportada para bajo dopaje de huecos en el *LCMO*. Para $x = 0.2$, la fase de *FM* aislante es inconsistente con un mecanismo de interacción de doble intercambio [20]. Por lo tanto, se puede concluir que el *PCMO* con un dopaje bajo de huecos ($x = 0.0$ hasta 0.3) contiene una rica variedad de fases magnéticas. Sin embargo, la respuesta magnética dinámica sobre la concentración de dopaje de huecos $x = 0.0 - 0.3$ no se ha reportado aún.

A mediados de los años noventa [21, 22] se descubrió que estos sistemas crecidos en forma de película delgada presentaban un cambio en la resistencia eléctrica de más de 7 órdenes de magnitud al ser sometidos a campos magnéticos; esto dió un nuevo impulso a la investigación de este tipo de materiales por

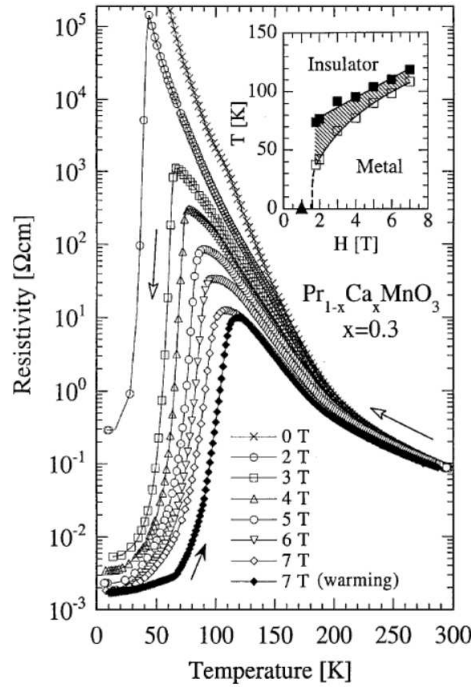


FIGURA 1.2: Resistividad dependiente de la temperatura para la $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ con $x = 0.3$ a varios campos magnéticos. El detalle es el diagrama de fase en el plano temperatura-campo magnético. *Tomioaka and Tokura (1999) [15]*

sus posibles aplicaciones en el desarrollo de nuevos dispositivos. Este efecto, conocido como magnetorresistencia colosal (*CMR*), era producido por mecanismos diferentes al de la magnetorresistencia gigante de amplio uso en la industria electrónica en especial la de ordenadores. El efecto *CMR* se ha observado generalmente en los materiales dopados, donde el ion trivalente La^{3+} se sustituye parcialmente por un Sr^{2+} divalente o Ca^{2+} de iones. La sustitución no sólo cambia la constante de red, sino que también hace que la valencia Mn se mezcle entre $3+$ y $4+$, resultando en una transición M-I junto con el ordenamiento FM del espín del Mn . La física de este sistema es entendida básicamente en términos del mecanismo de doble intercambio (*DE*) que implica el acoplamiento *FM* entre espines Mn^{3+} ($T_{2g}^3 e_g^1$) y Mn^{4+} (T_{2g}^3). Se han realizado esfuerzos para la comprensión de los parámetros que afectan directamente a la interacción $Mn - Mn$ tales como la concentración de dopaje y el promedio del tamaño de los iones del sitio A [22, 23]. La posibilidad de inducir *CMR* por la inclusión de iones de tierras raras magnéticas se ha descuidado en gran medida debido a la presunción del *DE*. El fenómeno de *CMR*, en particular en muestras de la familia $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [13], exhiben una mayor magnetorresistencia colosal para dopajes con $x = 0.33$. En el caso de la manganita de Pr dopada con Ca , se tiene que presenta el mayor cambio en la resistencia con una transición generada por un campo magnético aplicado, ver Fig. 1.2.

Las manganitas de La dopadas con Ca , han sido ampliamente estudiadas, en la última década, en el laboratorio de películas delgadas desarrollando tanto

su fase FM como en la fase AF, en forma de monocapas [24, 25], en forma de bicapas [26–28] y multicapas [29, 30] haciendo un especial énfasis en el estudio de los efectos de la interfaz en los sistemas FM/AFM. La manganita de *Pr* dopada con *Ca* es un material que se comienza a estudiar en el laboratorio debido a que la obtención de las fases cristalográficas requieren de procesos más elaborados que con otras manganitas, involucrando procesos térmicos extensos, este trabajo se centra principalmente en el estudio de esta manganita, su obtención como material en bloque y su crecimiento como película delgada.

1.2. Estructura Cristalina de las Manganitas Tipo Perovskita

La fórmula química ideal para la cristalización de una manganita de valencia mixta es ABO_3 , donde A y B son cationes y O es un anión, ver Fig. 1.1. La estabilidad de tal estructura está dada básicamente por el factor de tolerancia t de Goldschmidt que relaciona los tamaños de los diferentes iones, ver ecua. (1.1).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

Donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos de A , B y O respectivamente. La estructura perovskita es estable en el rango $0.75 < t < 1$, o lo que es equivalente para $r_A > 0.090 \text{ nm}$ y $r_B > 0.051 \text{ nm}$. Para $t = 1$ se tiene una estructura cúbica ideal; en el rango $0.90 < t < 1$ se tiene una geometría romboédrica y, ortorrómbica para el intervalo $0.75 < t < 0.90$. Los parámetros cristalográficos que son usados para modelar el comportamiento eléctrico y magnético de las manganitas de valencia mixta son: el ángulo de enlace $Mn - O - Mn$, la distancia $Mn - O$ y la variancia $\sigma^2 = \sum y_i r_A^2 - \langle r_A \rangle^2$ del tamaño del catión en el sitio del átomo A . Estos mecanismos de ajuste han sido estudiados por mucho tiempo para lograr entender cómo los iones determinan los efectos de magnetorresistencia.

La estructura cristalina correspondiente a $A_{1-x}Ca_xMnO_3$, que para este trabajo $A = La, Pr$, se esquematiza en la Fig. 1.3. Aquí, se puede observar que tiene una celda ortorrómbica compuesta de tres subceldas del tipo Perovskita ABX_3 . Los manganesos ocupan la posición correspondiente a los vértices de cada subcelda cúbica rodeados por 6 átomos de oxígeno en un arreglo octaédrico. Las perovskitas permiten una gran variedad de sustituciones que permiten mantener su estructura cristalográfica, lo que conduce a que podamos obtener varias configuraciones del sistema que presentan diferentes propiedades físicas, algunas de estas configuraciones presentan características eléctricas y magnéticas de interés.

En la Fig. 1.3, los iones metálicos pequeños forman una red cúbica simple. Los iones de oxígeno están en los centros de las aristas del cubo y los iones me-

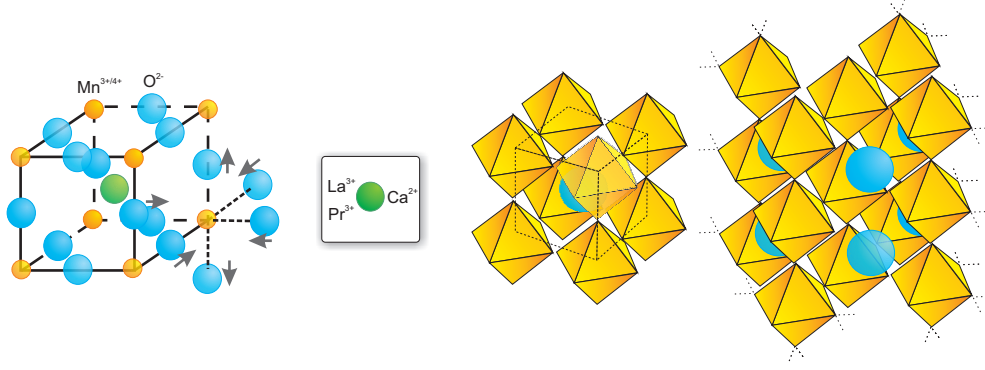


FIGURA 1.3: Estructura Cristalográfica de la manganita $A_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($A = La, Pr$)

táticos grandes, tales como La, Sr, Ca, Ba están en el centro del cubo unidad. Se ha mostrado que la concentración x influye fuertemente en las propiedades eléctricas y magnéticas del material [31]. El parámetro de red reportado para la manganita de lantano dopada con Ca varía desde 3.90 para $x = 0$ hasta 3.92 para $x = 1$, para el caso de la manganita de praseodimio dopada con Ca se tiene un parámetro de red $c \sim 3.84$ para $x = 0.8$ [32].

1.3. Diagrama de Fases Magnéticas

1.3.1. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

El diagrama de fase de la manganita de lantano dopada con calcio depende fuertemente de los iones R y A involucrados en el sistema específico; para nuestro caso $R = La$ y $A = Ca$, es decir, la familia $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, este compuesto es rico en fases con propiedades magnéticas y eléctricas bien definidas en todo el rango de $0 < x < 1$. La Fig.1.4 muestra el diagrama de fases de temperatura versus la concentración de Ca para el sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ obtenido desde medidas de cantidades macroscópicas tales como la resistividad y susceptibilidad magnéticas, reproducida de Cheong and Hwang (1999). Metal FM, aislante ferromagnético (FI), AF, Antiferromagnético cantedo o inclinado (CAF), y ordenamiento de carga/orbital (CO). FI y/o CAF pueden ser estados espacialmente inhomogéneos con FM y AF coexistiendo [15].

Para $x = 0$, se tiene el compuesto $LaMnO_3$ que es aislante y presenta transición magnética desde estado paramagnético (PMI) a estado antiferromagnético aislante (AFI) a temperatura de Néel (T_N) alrededor de 140 K. Para temperaturas por debajo de T_N el espín de cada ion Mn^{+3} se alinea FM en los planos perpendiculares, en la dirección c del cristal, pero las direcciones de los momentos están antiparalelas entre planos como se muestra en la Fig.1.5.

El dopaje con Ca en $LaMnO_3$ produce aumento en la conductividad, debido a las vacancias (son introducidos huecos e_g como Mn^{+4}), y la aparición de momento magnético espontáneo a baja temperatura. En el intervalo de com-

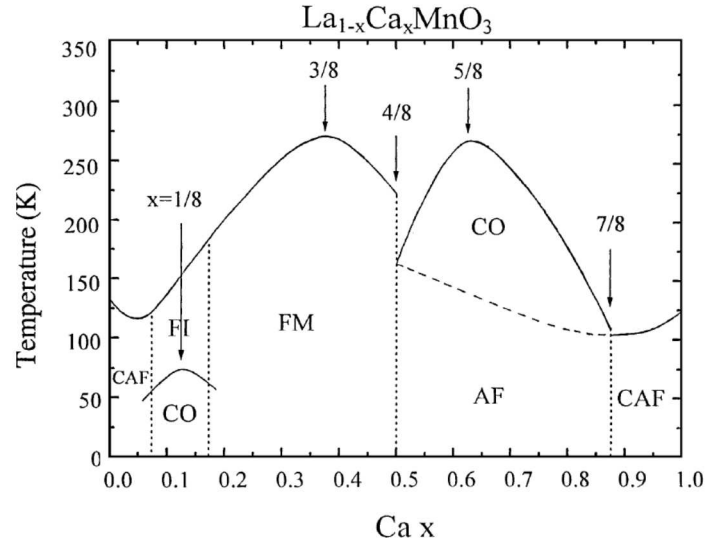


FIGURA 1.4: Diagrama de fase de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ según la concentración de Ca

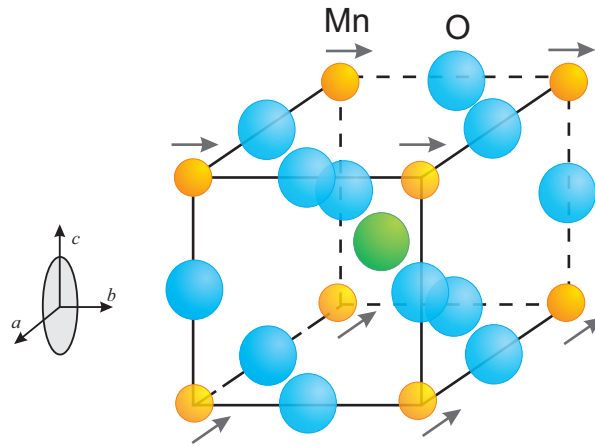


FIGURA 1.5: Configuración de espines antiparalelos por capas del Mn en el sistema LaMnO_3 en bloque ($T < 140\text{K}$).

posición entre $0 < x < 0.2$ existen varias estructuras magnéticas, algunas no están todavía perfectamente descritas, pero se puede apreciar transición de fase del estado aislante fase Antiferromagnética Canteda (CAF), Ferromagnética Aislante (FMI) o fase de Orden de Carga (CO) dependiendo de la concentración x . La coexistencia de ferromagnetismo y orden de carga es una propiedad remarcable de estos óxidos.

Para concentraciones con $0.2 < x < 0.5$, se tiene la región donde el material muestra transición por debajo de T_C estado paramagnético-aislante (IPMI) a un estado ferromagnético-metálico (FMM). La presencia simultánea de Mn^{+3} y Mn^{+4} favorece la conducción a través del mecanismo de doble intercambio (DE) entre estos iones [33]. Este es el intervalo relevante para el efecto de la CMR, donde el material es FM y los electrones de conducción presentan polarización de espín del 100 % por debajo de T_C ; para $x = 1/3$ se presenta el ordenamiento F más estable con la temperatura de Curie más alta, alrededor de 270 K , cerca de esta temperatura de transición estos compuestos también experimentan transición metal aislante, y el efecto CMR ocurre más drásticamente alrededor de esta transición.

Es también de especial atención el intervalo $0.5 < x < 0.88$ donde el compuesto es nuevamente aislante aunque magnéticamente, tiene una transición de paramagnético PM a antiferromagnético AF con coexistencia de estado de orden de carga. Experimentos recientes muestran que este estado es también de Orden Orbital (OO) [34]. Concretamente para $x = 2/3$ podemos observar que el compuesto presenta dos tipos de ordenamiento, por debajo de $T_{CO} = 250\text{ K}$ se presenta una fase de CO y un segundo ordenamiento AF a $T_N < 150\text{ K}$.

En el intervalo $0.88 < x < 1$ se tiene que el material presenta transición paramagnética a antiferromagnética canteda para T_N más bajas que 131 K . Finalmente para $x = 1$ el compuesto es manganita pura de Ca ($CaMnO_3$) que exhibe comportamiento antiferromagnético para temperaturas por debajo de $T_N = 131\text{ K}$. Es de especial interés en este sistema que para $x = 1/3$ la temperatura de transición PM/FM es la mas alta del orden de 252 K (ver Fig. 1.4) y para $x = 2/3$ la temperatura de transición PM/AF es también la más alta y alrededor de 250 K .

El sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ a escalas mesosocópicas, presenta propiedades que difieren de las del material en bloque, esto hace necesario diferenciar las propiedades del material debidas a un crecimiento cristalino y aquellas causadas por micro-estructuras, tensiones, desorden y/o variaciones composicionales.

La posibilidad de crecer capas delgadas epitaxiales de esta manganita, variando x de $1/3$ a $2/3$ para $T < 250\text{ K}$ se cambian drásticamente las propiedades eléctricas y magnéticas de ferromagnético metálico a AF aislante, abre oportunidades de estudio de heteroestructuras FM-AF-FM, y simultáneamente conductor-aislante-conductor, en las cuales se tiene la misma estructura cristalina, aproximadamente el mismo parámetro de red, con los mismos átomos

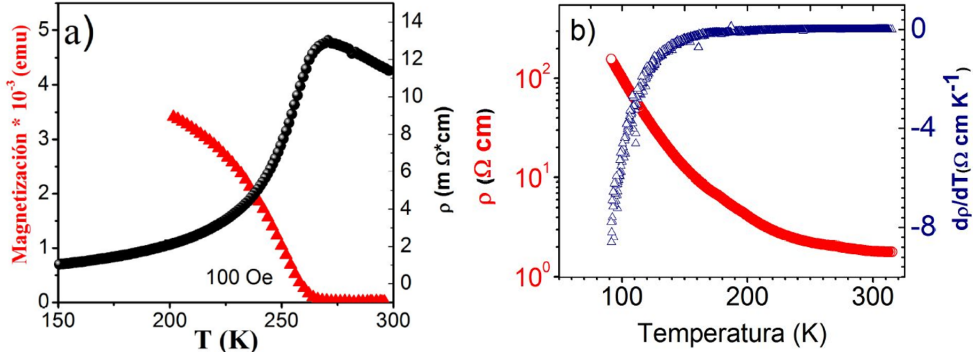


FIGURA 1.6: a) Dependencia de la magnetización (Δ) y la resistividad ($\bullet$) con la temperatura para una capa delgada ($d = 200\text{nm}$) de la manganita ferro $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. b) Dependencia de la resistividad ($\circ$) y su derivada (Δ) con la temperatura para una capa delgada ($d = 100\text{nm}$) de la manganita antiferro $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ [35].

pero con concentraciones diferentes.

En el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con $x = 2/3$ (Manganita antiferromagnética) crecida en forma de capa delgada sobre SrTiO_3 (001) presenta transición de fase PM-AF a temperatura de transición $T \sim 130\text{ K}$, obtenida a partir de medidas de resistividad y magnetización [13, 31, 35]. Como se muestra en la Figura 2.6(a). La temperatura de transición aislante-metal obtenida de la medida de resistividad con temperatura coincide dentro del margen de error con la temperatura de transición para-ferromagnética obtenida de la medida de magnetización con temperatura. La Fig. 1.6 [36], muestra las medidas de la dependencia con la temperatura de la resistividad y la magnetización para un película delgada de la fase ferromagnética (a) y la fase antiferromagnética (b), en capas crecidas en trabajos previos del Grupo de Películas Delgadas [35].

La presencia de la fase AF coexistiendo con otras fases demuestra claramente que la teoría del doble-intercambio y las ideas relacionadas no son suficientes para explicar las características magnéticas y de transporte de las manganitas y mucho menos los fenómenos evidenciados a bajas temperaturas como lo constituye la histéresis magnetorresistiva.

1.3.2. $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

En la manganitas de manganeso, el estado metálico se acompaña de orden de giro FM a través del mecanismo de doble intercambio, que es una fuerza motriz dominante de los fenómenos CMR. Sin embargo, para el $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, que tiene un ancho de banda W de un electrón más pequeño, no muestra fase metálica ferromagnética y se somete a transición de fase de orden de carga. En el estado aislante de orden de carga (CO), los sitios Mn^{+3} y Mn^{+4} se alinean alternativamente acompañados por orden orbital y de espín debido a las fuertes interacciones Coulombianas entre los sitios y la distorsión de red cooperativa Jahn Teller. En trabajos previos, se ha inducido un estado metálico median-

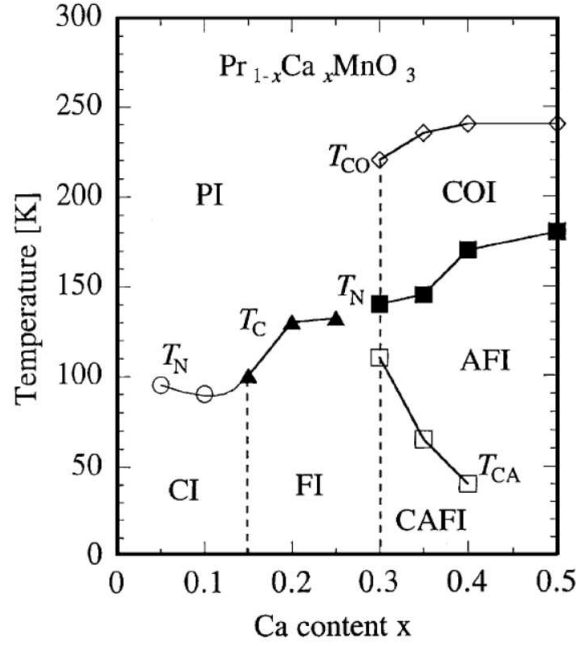


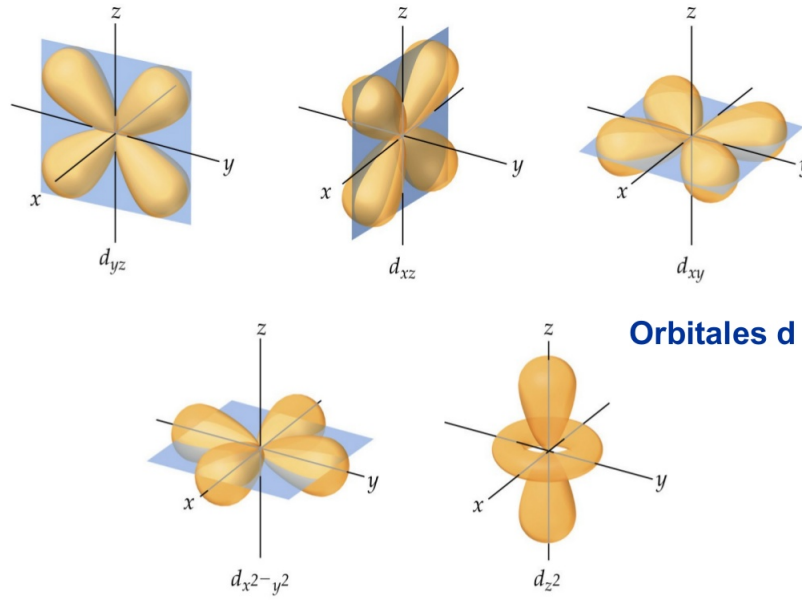
FIGURA 1.7: Diagrama de fase de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. PI y FI denotan estados aislante paramagnético y aislante ferromagnético, respectivamente. Para densidad de huecos entre 0,3 y 0,5, existe el estado aislante antiferromagnético (AFI) en la fase aislante de orden de carga/orbital (COI). El estado aislante antiferromagnético inclinado (CAFI), el cual puede ser una mezcla de estados FM-AF, también ha sido identificada entre $x = 0.3$ and 0.4 . Reproducida desde Tomioka and Tokura (1999). [15]

te campos magnéticos, presiones, campos eléctricos, rayos X y radiación de haz de electrones. Estos campos externos actúan sobre la carga, el giro y / o el enrejado que están fuertemente acoplados. En una región de temperatura determinada, el sistema es metaestable entre las fases de aislamiento de CO y metálicas, lo que da como resultado transición de metal aislante inducida irreversible en el campo [37].

Como se muestra en la Fig. 1.7, según el nivel de dopaje de Ca se cubren fases completamente diferentes: aislantes antiferromagnéticos para todos los rangos de temperatura ($x = 0$ a 0.1) aislantes paramagnéticos y ferromagnéticos ($x = 0.2$) y aislantes paramagnéticos y de CO ($x = 0.31, 0.4$ y 0.5). En el diagrama de fase están especificados además los diferentes temperaturas de transición (T_N , T_C , T_{CO} y T_{CA}), para este caso de estudio se tomó $x = 0.2$ que presenta un estado Ferromagnético aislante por debajo de los $T_C = 130 \text{ K}$.

1.4. Interacciones Magnéticas

Las manganitas de lantano y praseodimio presentan valencia mixta, la contribución magnética está asociada a los iones de manganeso. Ellos exhiben el campo cristalino octahedral, donde los niveles de los e^- manganeso $3d$ están

FIGURA 1.8: Los cinco tipos orbitales d de los metales de transición

partidos en dos subconjuntos: t_{2g} , triple degenerado y e_g , dos veces degenerado, siendo el primero de menor energía que el segundo. Esto es reflejo de la orientación de los orbitales ya que el t_{2g} está directamente enlazado a los ejes, mientras e_g apunta a lo largo del eje de enlace, como se esquematiza en Fig. 1.8. La Fig. 1.9 muestra las orientaciones de los orbitales en una estructura cristalina y las distorsiones que cada una de ellas provoca.

En la Fig. 1.8 se muestran los cinco orbitales d , aquí se distinguen los tres orbitales t_{2g} que se encuentran semiocupados y donde los electrones se encuentran acoplados ferromagnéticamente ($J \approx 2 - 3 \text{ eV}$) con lo que se obtiene un espín total $S = 3/2$, denominado espín localizado. Para Mn^{3+} el orbital e_g

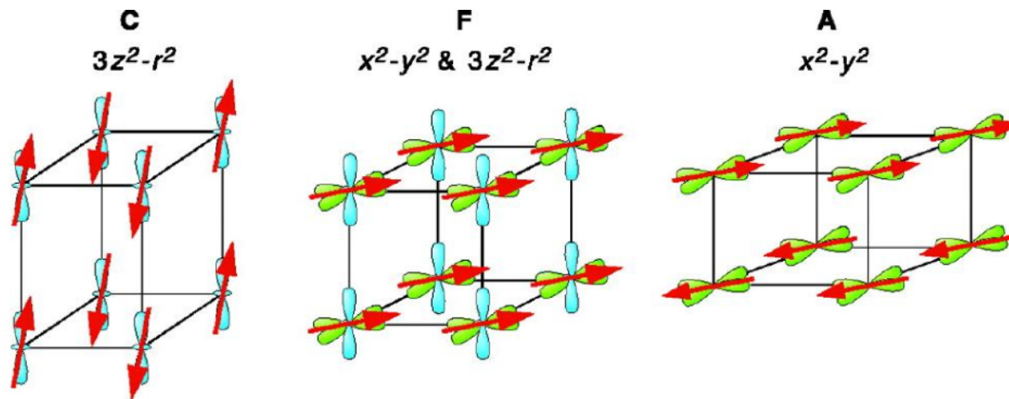
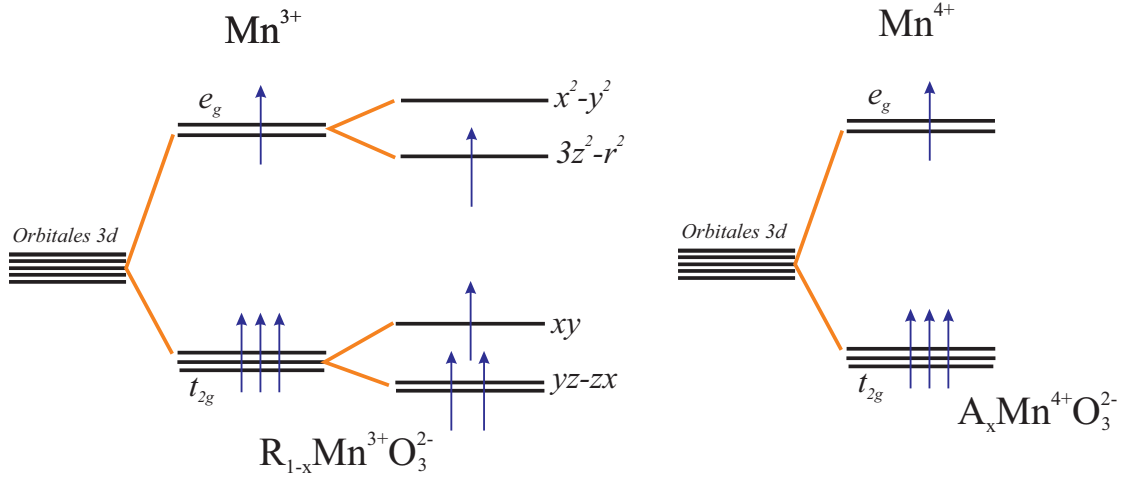


FIGURA 1.9: Ordenamiento de los diferentes tipos de orbitales en perovskitas de óxidos de manganeso

FIGURA 1.10: Estados electrónicos de los iones de Mn^{3+} y Mn^{4+}

posee un electrón, el cual se alinea paralelamente al espín localizado $S = 3/2$, debido a las fuertes interacciones de Hund [38].

La interacción magnética entre los iones del manganeso no es una interacción directa de intercambio, es una interacción mediada por los iones de oxígeno, ver Fig. 1.10. En la manganita se presentan dos mecanismos de interacción directa: el super intercambio (SE), que describe el acople antiferromagnético y el doble intercambio (DE), que describe el mecanismo de acople ferromagnético.

El estudio correspondiente a este trabajo fue adelantado sobre estructuras ferromagnéticas y antiferromagnéticas. A continuación haremos una descripción de la teoría de doble intercambio y del efecto Jahn-Teller importantes en la descripción de las propiedades magnéticas de estos materiales.

1.4.1. Teoría de Doble Intercambio

Para explicar las propiedades magnetoconductoras de este tipo de manganitas, donde el manganeso está presente en al menos dos diferentes estados de valencia (Mn^{3+} y Mn^{4+}), Zener, Anderson y De Gennes [39–41] proponen el mecanismo de doble intercambio (*Double Exchange*, DE). Este mecanismo consiste en que el electrón mantiene su dirección de espín durante el proceso de salto entre $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$, la integral de transferencia efectiva t_{ij} de portadores entre un ion y otro, se puede expresar como $t_{ij} = t_{ij}^0 \cos(\theta_{ij}/2)$, donde θ_{ij} es el ángulo formado entre los espines localizados de Mn^{3+} y Mn^{4+} , como podemos observar en la Fig. 1.11; la probabilidad máxima de salto es cuando dichos espines localizados están alineados FM. Esto implica una correlación directa entre un ordenamiento FM y la probabilidad de salto del electrón itinerante desde el Mn^{3+} al estado receptor del Mn^{4+} , es decir con cambio en el transporte de cargas eléctricas en el material (Cambio de fase M-I).

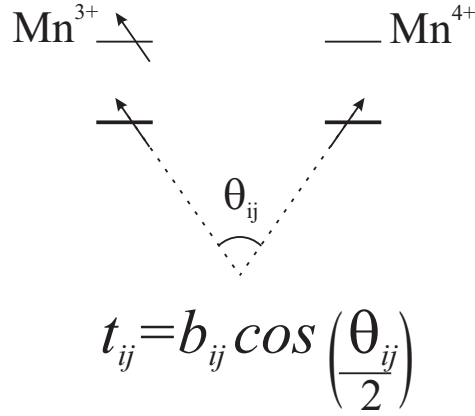
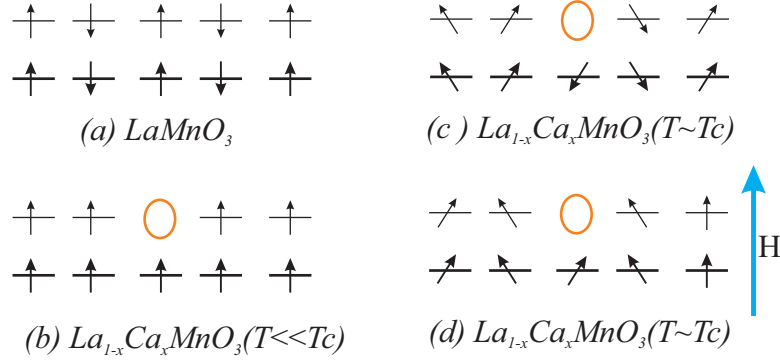


FIGURA 1.11: Orientación de los espines itinerantes y espines localizados del manganeso [22]

FIGURA 1.12: Efecto magnetorresistivo en manganitas. (a) Manganita $LaMnO_3$, paramagnético. (b) $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ para $T \ll T_C$, ferromagnético (c) $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ para $T \sim T_C$, el material es paramagnético (d) al ser sometido aun campo magnético coercitivo H hay una disminución de la resistencia (magnetorresistencia negativa)

La Fig. 1.12 muestra algunas situaciones de ordenamiento magnético: la Fig. 1.12(a) muestra el comportamiento aislante del compuesto $LaMnO_3$ de carácter AF para $T < T_N$, el cual no presenta estados disponibles que permitan la conducción de carga; la Fig. 1.12(b) ilustra la presencia de estados disponibles (huecos), suministrados a través de dopaje iónico, necesario para el mecanismo de conducción a temperaturas muy por debajo de la T_C donde la resistividad es pequeña y la magnetización ha alcanzado su saturación. A temperaturas cercana a la de T_C , donde el ferromagnetismo tiende a colapsar la probabilidad de salto tiende a cero, con lo que la resistividad del material aumenta dramáticamente y la magnetización es pequeña, ver Fig. 1.12(c). Pero si el sistema es expuesto a un campo magnético externo suficientemente alto, la probabilidad de salto se incrementa y la resistencia disminuye en algunos casos de manera colosal, es decir, en varios órdenes de magnitud para aplicaciones de campos $\sim 1 T$, Fig. 1.12(d).

En síntesis, según la teoría del DE, la alineación de los espines localizados

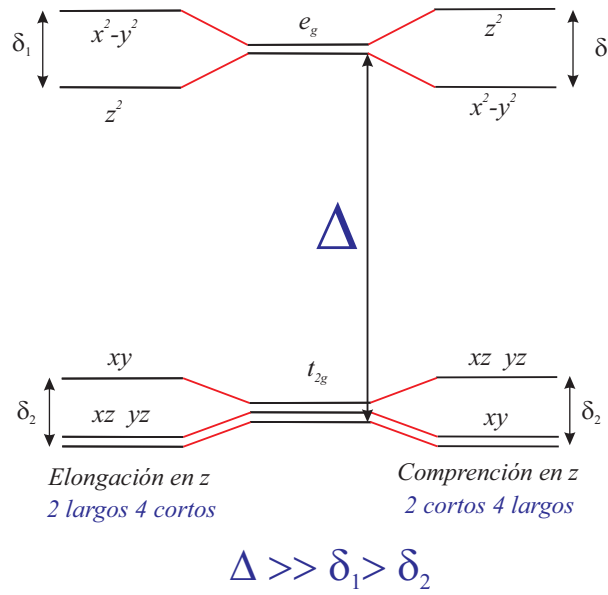


FIGURA 1.13: Efecto Jahn-Teller

de t_{2g} en los átomos del manganeso gobiernan la dinámica de los portadores libres de e_g , que saltan desde un átomo al próximo generando una conductividad eléctrica. Si los espines adyacentes de los electrones de t_{2g} son paralelos, es decir se tiene el estado FM, se favorece la conducción. Por el contrario si se alinean aleatoriamente, lo que constituye el estado paramagnético de alta temperatura, la conductividad cae dramáticamente.

Aunque el modelo del DE planteado por Zener proporciona un cuadro cualitativo correcto del efecto de CMR, los cálculos teóricos han demostrado que el DE se queda corto a la hora de explicar la resistencia observada de CMR. Una consideración adicional es la localización de electrones libres en e_g por las distorsiones de Jahn-Teller de la red octaédrica de los átomos de oxígeno que rodean cada átomo del manganeso.

1.4.2. Efecto Jahn-Teller

Teorema de Jahn-Teller

Para una molécula no lineal en un estado electrónicamente degenerado, puede ocurrir una distorsión de la red cristalina para bajar la simetría, quitar la degeneración, y disminuir la energía [42].

Se tiene entonces que cualquier sistema molecular no lineal en un estado electrónico degenerado será inestable y experimentará una distorsión para formar un sistema de una simetría más baja y para disminuir su energía de tal modo que desaparezca la degeneración.

Un caso, de gran concurrencia en espectroscopia molecular, lo constituyen, los estados electrónicos que presentan degeneración orbital. El formalismo utilizado en estos casos, consiste en hacer uso de teoría de perturbaciones para estados degenerados, y de esta forma determinar las superficies de energía potencial.

Hasta un primer orden de corrección, la expansión del Hamiltoniano molecular H , en torno a $\vec{R} = \vec{R}^0$, usando como base las coordenadas de simetría, está dado por (1.2).

$$H = H_0 + \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial S_k} \right) S_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_k \partial S_l} \right)_0 S_k S_l + \dots \quad (1.2)$$

Si se toma solo la corrección de primer orden se tiene que la ecu. 1.2 se reduce a (1.3).

$$H = H_0 + \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial S_k} \right) S_k \quad (1.3)$$

de modo que los elementos de la matriz $H_{mn} = \langle \Psi_m^0 | (H)_0 | \Psi_n^0 \rangle$ vienen dados por (1.4).

$$H_{mn} = H_{mn}^0 + \sum_k \left\langle \Psi_m^0 \left| \left(\frac{\partial V}{\partial S_k} \right)_0 \right| \Psi_n^0 \right\rangle S_k \quad (1.4)$$

Una condición necesaria (pero no suficiente) para que la integral electrónica $H_{mn} = \langle \Psi_m^0 | (\partial V / \partial S_k)_0 | \Psi_n^0 \rangle$ sea no nula, es que el triple producto directo de las representaciones, es decir: $\Gamma_m \times \Gamma_k \times \Gamma_n$ que contenga a Γ_1 , siendo esta la representación irreducible, que debe ser totalmente simétrica. Se debe recordar, que en términos generales este triple producto es reducible, de modo que puede ser expresado como una suma de dos contribuciones; a saber el llamado producto simétrico $\parallel$ y el $\{\}$ antisimétrico, respectivamente [39].

Si se usa una corrección de primer orden (1.4), se tiene que la ruptura de la degeneración dependerá de la magnitud (valor numérico) de las integrales dadas por el segundo termino del lado derecho de (1.4).

Se presenta entonces que un desplazamiento nuclear totalmente simétrico, será incapaz de destruir la simetría molecular, en la cual está basada la degeneración, y por lo tanto, se debe concentrar en las vibraciones moleculares de distinta naturaleza a las totalmente simétricas.

Los elementos de la matriz $\langle \Psi_m^0 | (\partial V / \partial S_k)_0 | \Psi_n^0 \rangle$ serán no nulos, siempre y cuando el producto simétrico $\Gamma_m \times \Gamma_n$ contenga a lo menos una de las representaciones (tenga en cuenta que k etiqueta, las diversas coordenadas de simetría del sistema molecular), esto en el caso de grupos simplemente reducibles, sin

embargo, sí las funciones de onda electrónicas $\{\Psi_i^0\}$ forman bases para representaciones irreducibles de grupos dobles, entonces, el criterio del producto antisimétrico debe ser utilizado.

Haciendo una investigación sistemática, Jahn y Teller [38] demostraron que para todos los sistemas moleculares (con excepción, de las moléculas lineales) que presentan estados electrónicos degenerados, existe a lo menos una vibración distinta a la totalmente simétrica, capaz de generar integrales electrónicas del tipo $\langle \Psi_m^0 | (\partial V / \partial S_k)_0 | \Psi_n^0 \rangle$ distintas de cero. En otras palabras, este teorema nos muestra que la existencia de degeneración electrónica en una molécula, destruye la simetría en la cual esta basada. Puede también ocurrir el caso, en que los estados electrónicos son no degenerados, pero son capaces de interactuar apreciablemente bajo Hamiltoniano H , ver (1.2), en estos casos, hablamos de un efecto pseudo Jahn-Teller.

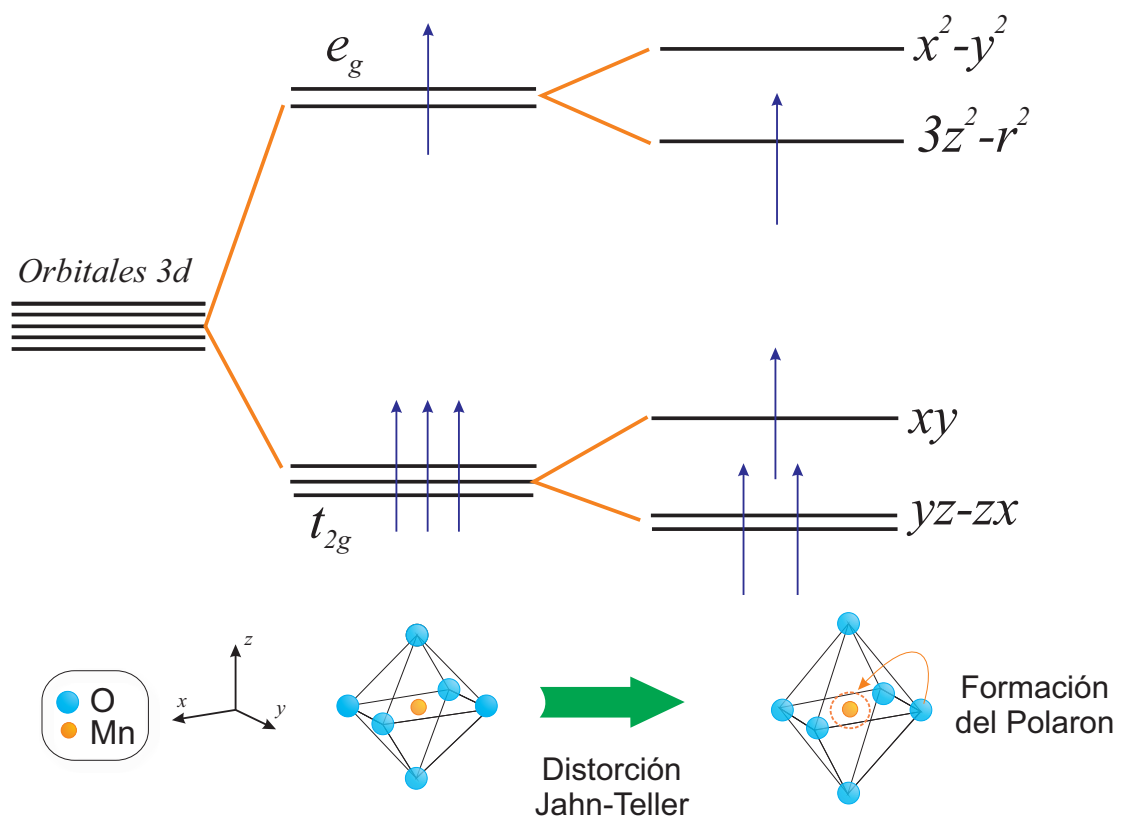
Es común, en la literatura científica, denominar efecto de Jahn-Teller estático a la elucidación de las superficies de energía potencial, y del mismo modo, la resolución de los movimientos vibracionales de los núcleos sobre las superficies de energía potencial se conoce como efecto de Jahn-Teller dinámico [43].

El efecto Jahn-Teller, se da en sistemas (generalmente compuestos de coordinación de metales de transición) en los que hay varios niveles de energía degenerados y no igualmente ocupados. En estos casos, el teorema de Jahn-Teller predice que el sistema experimentará una distorsión, de forma que algunos de estos niveles se estabilizarán y otros se desestabilizarán. Al no estar todos los niveles igualmente ocupados, los desestabilizados serán los más vacíos, y el sistema tendrá una ganancia neta de energía. El teorema no predice cuán intenso será el efecto en cada caso particular.

Este efecto es importante, por ejemplo, en el caso de las sales y los complejos octaédricos como las manganitas de lantano y las de praseodimio, donde se considera la causa de varios fenómenos resistivos, tales como la CMR y de la proliferación de fases con características eléctricas y magnéticas interesantes.

1.4.3. Efecto Jahn-Teller en Cristales de Manganita

Los electrones en t_{2g} , con más baja energía, son localizados; los electrones en los orbitales exteriores e_g son más deslocalizados, capaces de saltar de sitio en sitio con la condición de que los espines en las orbitas t_{2g} en los átomos adyacentes del manganeso sean paralelos. Según el efecto de Jahn-Teller, tan pronto como un electrón salta a un orbital vacío e_g , una distorsión de la jaula octaédrica de los átomos de O disminuyendo la simetría y los orbitales e_g y t_{2g} se dividen. Esto permite que el electrón ahora este más firmemente confinado, formando una supuesta red polaron, ver Fig. 1.14. El efecto Jahn-Teller generalmente solo es importante para la ocupación del número impar del niveles e_g [44].

FIGURA 1.14: Formación de un polaron por el efecto Jahn-Teller sobre el Mn^{+3}

Capítulo 2

Anisotropía magnética unidireccional

2.1. Anisotropía magnética unidireccional o *Exchange Bias*

El fenómeno de anisotropía magnética unidireccional (EB) ocurre usualmente en bicapas o multicapas de materiales ferromagnéticos (FM) y antiferromagnéticos (AFM). En dichos sistemas el campo coercitivo de la curva de histéresis no es simétrico y el centro de la curva de histéresis es desplazada a la derecha o la izquierda [45, 46].

Existen reportes, como el trabajo de Rakesh Rana et al, en el que el fenómeno de EB se presenta con un corrimiento vertical de la curva de histéresis [47]. El fenómeno de EB ha sido descrito en forma explícita en una gran cantidad de publicaciones [48, 49, 51]. En cada una de ellas se enfocan principalmente en las evidencias experimentales a través de la observación del desplazamiento de la curva de histéresis resultante del efecto de anclaje (*pinning*) de los espines en las vecindades de la interfaz entre un material magnético suave y uno duro. Un ejemplo de desplazamiento de la curva de histéresis magnética es mostrado en la Fig. 2.1 cuando se expone una muestra compuesta de dos capas de sustancias magnéticas blandas y duras a campos magnéticos estáticos durante el proceso de enfriamiento. Como se muestra en la Fig. 2.3 y Fig. 2.4 el desplazamiento de la curva de histéresis puede manifestarse a través de un corrimiento tanto horizontal como vertical. El desplazamiento horizontal provee el campo magnético de EB (H_{EB}) mientras que un desplazamiento vertical arroja la magnetización de EB (M_{EB}) correspondiente a la magnetización de saturación de la curva. El corrimiento no está presente cuando la muestra es enfriada sin campo como se puede ver en la Fig. 2.2. El corrimiento es usualmente negativo a lo largo de eje de aplicación de un campo magnético positivo y el desplazamiento es positivo para campos magnéticos negativos. En el caso de un arreglo de capas de material FM y AF formando una bicapa, se tiene que cuando es enfriada en presencia de un campo magnético estático pasando por la T_N del material AF y bajando la temperatura a valores por debajo de

la T_C del material FM, una nueva capa aparece en la interfaz del arreglo, ésta nueva capa es denominada capa ferromagnética anclada la cual es responsable del desplazamiento de la curva de histéresis. Los espines de la capa FM son anclados por los espines de la capa AF cuando se ha enfriado el sistema con un campo aplicado. La capa anclada tiene una anisotropía unidireccional con una dirección dada por el campo magnético aplicado y es usualmente dado a lo largo de la dirección uniaxial de la componente FM. La capa anclada provee un nuevo tipo de anisotropía la cual tiene una dependencia de la forma $K_u d \cos(\theta)$ angular en lugar de la anisotropía uniaxial que tiene dependencia de la forma $K_u a \sin(2\theta)$. Tanto como θ , $K_u d$ y $K_u a$ son ángulos entre la dirección del campo magnético aplicado y la dirección de la anisotropía, la constante de anisotropía unidireccional de los espines anclados y constante de anisotropía uniaxial de la componente FM, respectivamente. En la Fig. 2.1 ilustra el típico ejemplo de la representación del torque magnetométrico, Λ con θ para ambos casos donde la anisotropía unidireccional tiene un estado de energía mínima en contraste con los dos mínimos encontrados en el caso de anisotropía uniaxial.

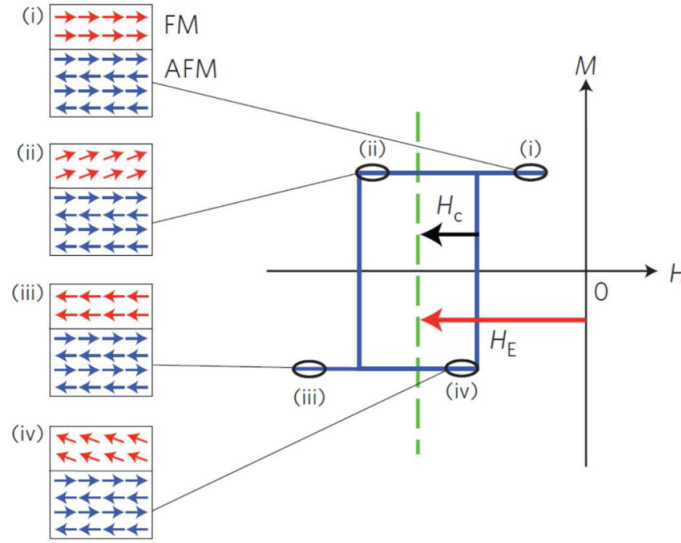


FIGURA 2.1: Modelo clásico de EB. Orientaciones relativas de los momentos magnéticos en el AFM y FM se muestran esquemáticamente, ilustrando el desplazamiento lateral de la curva de magnetización. Se puede observar el campo de EB, H_{EB} y el campo coercitivo HC [45]

El fenómeno de anisotropía magnética esta presente en una gran cantidad de sistemas donde se observa comúnmente corrimiento hacia el lado izquierdo de la curva de histéresis, como en el caso de bicapas de $Co_{56}/(CoO)_{32} - (MgO)_{12}$ medidas a $2K$ cuando se aplica un campo magnético durante el enfriamiento de $5kOe$, ver Fig. 2.2 [52].

En bicapas de $BiFeO/LaSrMnO_3$ crecidas sobre sustratos monocristalinos de $SrTiO_3$ se tiene un corrimiento a la izquierda acompañado de un leve

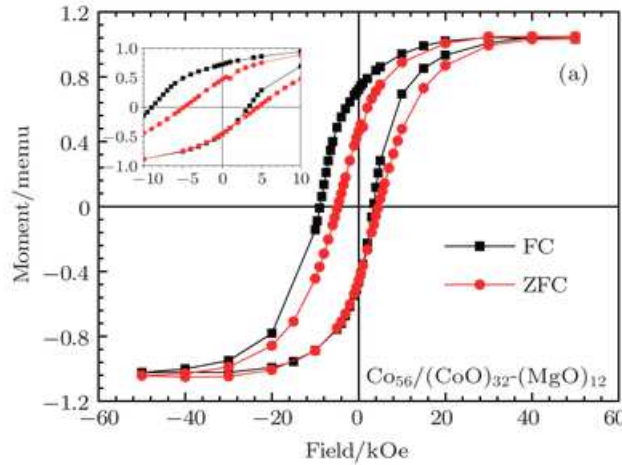


FIGURA 2.2: Ciclo de Histéresis magnética de muestras de $Co_{56}/(CoO)_{32} - (MgO)_{12}$ medidas a 2 K despues de enfriar la muestra con sin campo magnético aplicado (ZFC), donde se observa corrimiento de la curva de histéresis y con campo magnético aplicado de 5 kOe (FC), respectivamente. El inserto muestra el detalle de el ciclo de histéresis [52]

corrimiento hacia arriba de la curva de histéresis, en la Fig. 2.3, esto muestra que las anisotropía magnética implica fenómenos de interfaz a la vez que incluye otro tipo de fenómenos de las capas como estrés, la presencia de paredes de dominio entre otras causantes de variaciones en el fenómeno [41]. Otro caso donde se observa dicho corrimiento en forma más acentuada es el caso de bicapas de (FM) $SrRuO_3$ / (AF) $La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_3$, donde es evidente el corrimiento vertical de la curva de histéresis, ver Fig. 2.4 [47].

El fenómeno de EB presente en la manganita de La dopada con Ca ha sido ampliamente estudiado en el Grupo de Películas Delgadas en trabajos donde se ha abordado el estudio del efecto en bicapas [28, 50] y en multicapas de las fases FM y AF, destacándose el trabajo de doctorado de Gloria Campillo et al [29] quien determinó en su trabajo una correlación entre el número de bicapas y la magnitud del corrimiento de la isoterma de histéresis, es decir, una correlación entre el número de interfaces y el fenómeno de EB. Partiendo de la experiencia conocida de la manganita de La dopada con Ca en su fase ferromagnética, el propósito de este trabajo es explorar el arreglo de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3/La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ y determinar el efecto de la interfaz en el comportamiento magnético del material de manera que se contribuya al entendimiento de la física del orden de carga en la manganita de Pr dopada con Ca , con este propósito formulamos el siguiente planteamiento del problema e hipótesis.

El H_{EB} se puede interpretar como un balance entre la energía de Zeeman (energía potencial de un cuerpo magnetizado sometido a un campo magnético externo) de las burbujas FM y la energía de superficie debido a la interacción de intercambio en la interfase. En su trabajo Niebiesikwiat y Salamon [9], proponen la expresión 2.1 para determinar H_{EB} .

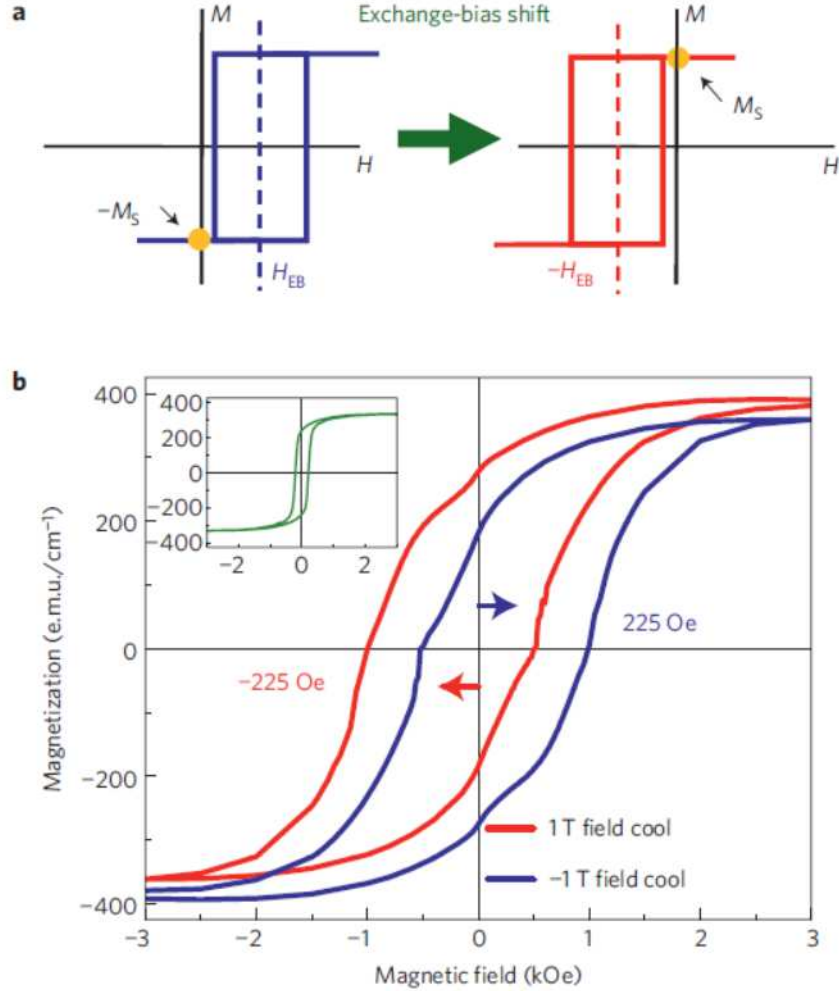


FIGURA 2.3: Esquema de inversión de la magnetización a través de la medidas de modulación del EB y magnetometría. (a) es un ejemplo de cómo la conmutación de la magnetización puede ocurrir en un sistema con conmutación reversible o EB. Inicialmente, la capa magnética está en el estado $-MS$ con EB positivo. Cuando se cambia a EB negativo la magnetización cambia a $+MS$. (b) curvas de histéresis magnética de la multicapas ($BFO / LSMO / STO$) obtenidas a partir de mediciones SQUID a 7 K. Las curvas se muestran para las mediciones de campo después de ser enfriada desde 350 K en $+1T$ (rojo) y en $-1T$ (azul). El recuadro muestra una curva de histéresis magnética para una estructura $BFO/STO/LSMO/STO$, sin EB después de aplicar un campo enfriamiento [41]

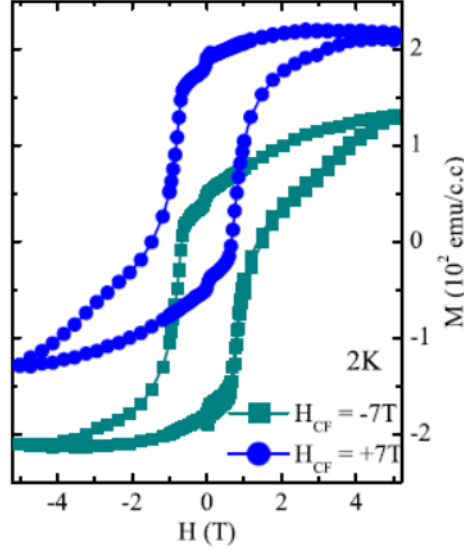


FIGURA 2.4: Máximo corrimiento en una medida de EB para (FM) $SrRuO_3$ / (AF) $La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_3$ para bicapas optimizadas [LSFO (110 nm)/SRO(10 nm)] [47]

$$N_v g \mu_B H_{EB} = -N_i J_{Ex} \frac{m_i}{g \mu_B} \quad (2.1)$$

Donde:

N_v número de espines en el volumen FM.

N_i número de espines en la superficie.

$g \approx 2$ es el factor giromagnético.

μ_B magnetrón de Bohr.

El lado izquierdo de la ecuación representa la energía de Zeeman mencionada, y el derecho la energía de superficie en la que el factor $m_i/g\mu_B$ denota el valor efectivo promedio de los espines interfaciales. Así tenemos que H_{EB} se puede determinar usando la expresión 2.2.

$$H_{EB} = -J_{Ex} \frac{N_i}{N_v} \frac{m_i}{(g_B)^2} \quad (2.2)$$

De la relación 2.2 se observa que el corrimiento de la isoterma de histéresis depende de la relación de superficie-volumen de los dominios FM (N_i/N_v). Este factor, concuerda con los estudios realizados en multicapas FM-AF. En estos, N_i está dado por A/b^2 , donde A es el área de la película delgada y b el parámetro de red en el plano; y N_v está dado por $t_f A/ab^2$ donde t_f es el espesor de la capa FM y a el parámetro de red en la dirección perpendicular a los planos de las capas. De esta manera $H_{EB} \propto N_i/N_v \propto a/t_f$, recuperándose la expresión usual para bicapas FM-AF [53–55].

2.2. Anisotropía magnética unidireccional intrínseca

La anisotropía magnética unidireccional intrínseca o *Exchange Bias* intrínseco es un fenómeno que consiste en el corrimiento en la isoterma de histéresis cuando esta se mide una vez el material en bloque o monocapa ha sido enfriado con un campo magnético, aunque el EB es un fenómeno generado usualmente por la interfaz de un material formado por capas FM/AF. Resultados experimentales muestran que puede presentarse en algunos materiales en bloque, películas y/o nanoestructuras, donde la interfaz presente entre un arreglo FM/AF, se sustituye por un cambio de fase generado por distorsión en la estructura cristalina o la presencia de aglomerados de material AF (vidrio de espín).

Este fenómeno fue observado por primera vez en el 2005 por Niebieskikwiat et al [55], que realizan un estudio completo sobre la manganita $Pr_{\frac{1}{3}}Ca_{\frac{2}{3}}MnO_3$ en bloque, donde se observó la presencia de pequeños dominios FM de 10 diámetro inmersos dentro de una matriz orden de carga AF. Debido a la interacción de las nanogotas FM con una capa desordenada de material AF, los bucles de magnetización a baja temperatura presentaron EB. En este trabajo el análisis de la dependencia del campo de enfriamiento del EB produjo un acoplamiento de intercambio de interfaz antiferromagnético comparable a la constante de intercambio masivo de la fase AF. También se observa el efecto de entrenamiento del EB, que se describe con éxito en términos de un modelo de relajación preexistente desarrollado para otros sistemas EB clásicos.

Karmakar et al [56], observaron fenómenos EB en Manganitas del tipo $L_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ ($L = Y, Y_{0.5}Sm_{0.5}$, y $Y_{0.5}La_{0.5}$) que muestran un comportamiento parecido a conglomerados vitreos y vidrio de espín. En este trabajo reportan un corrimiento tanto en campo como en el eje de magnetización. Para el caso de $L_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ se tiene que el valor de $H_E B$, coercitividad (H_C), magnetización remanente (M_E) y la coercitividad magnética (M_C) dependen fuertemente de la temperatura, campo de medición, así como de la magnitud del campo de enfriamiento (H_{cool}). Karmakar et al determinaron que para este material, $H_E B$ aumenta rápidamente con campos de enfriamiento de $\leq 3 T$ y para valores superiores decae por el crecimiento del tamaño del conglomerado FM. Este comportamiento observado se ha explicado en términos de acoplamiento de intercambio interfacial entre el vidrio conglomerado ferromagnético coexistente y las fases desordenadas de vidrio espín, donde las configuraciones de espín se ven fuertemente afectadas por la intensidad del campo de enfriamiento.

En el trabajo de Huang et al [57], se presenta un estudio del EB de un cristal monocristalino de cobaltita de perovskita $La_{0.82}Sr_{0.18}CoO_3$ de alta calidad con naturaleza similar al vidrio de espín (SG). En este trabajo se estimó el tamaño de las regiones de conglomerados FM, $t_{FM} \approx 9 nm$ en el sistema de

vidrio espín desde la proporción inversa del H_{EB} al tamaño de las regiones de FM.

En el trabajo de Shoemaker et al [58], sobre $Zn_xMn_{3-x}O_4$ ($x \leq 1$) se determinó que a baja temperatura se presenta un fenómeno magnético inusual de anisotropía magnética intrínseco. Este comportamiento surge como resultado de una mezcla a nanoescala de regiones ferrimagnéticas y antiferromagnéticas que son distintas pero carecen de un orden de largo alcance. En este trabajo se observa cierto comportamiento vidrioso en las mediciones magnéticas de AC , su magnitud no es suficiente para explicar el sesgo de cambio dramático observado. Además, las mediciones de magnetización isotérmicas y termorregulables distinguen este material de un cristal de espín puro. El sistema de títulos ofrece información sobre la aleación de $Mn_3O_4(FM)$ con $ZnMn_2O_4(AF)$ en el que diferentes agrupaciones magnéticas crecen y se filtran para producir una transición suave entre la competencia de orden.

Hui et al [59], realizó un trabajo sobre películas delgadas del compuesto Cr_2Te_3 , de fase estructuralmente crecida por epitaxia de haz molecular a baja temperatura. El cambio de ciclo de histéresis se confirma debido al acoplamiento de FM/AF en lugar del efecto de trastorno de giro superficial o efecto de ciclo menor. El componente de AF que atribuye al EB proveniente de la capa de Cr desocupada en Cr_2Te_3 y tiene dos dimensiones. Las propiedades magnéticas del componente AF se investigan mediante el estudio de la dependencia de la temperatura y la dependencia del campo de medida de la coercitividad y el desplazamiento del ciclo de histéresis. Se determina que la temperatura de bloqueo es de aproximadamente 110 K. Se encuentra que el componente AF bidimensional perdería su irreversibilidad para un campo de medida aplicado mayor.

Cui et al [60], trabajó con manganitas demostrando que el efecto de EB puede surgir inesperadamente en una película “única” de $(La, Sr) MnO_3$ (LSMO) cuando se impone una gran tensión de compresión a través de un sustrato reticulado no coincidente. Se demuestra directamente que el comportamiento de EB intrínseco se origina en el acoplamiento de intercambio entre LSMO ferromagnético y un vidrio de espín basado en $LaSrMnO_4$ sin precedentes, formado bajo una gran tensión interfacial y posterior autoensamblaje. Los resultados proporcionan una estrategia para producir una nueva clase de interfaz delicadamente funcional mediante ingeniería de deformación, sino que también arrojan luz prometedora sobre la fabricación de la parte EB de los dispositivos de espintrónica en un solo paso.

Tho et al [61], estudiaron el desplazamiento de histéresis vertical, el EB y el efecto de resorte de intercambio en una muestra policristalina de $Bi_{0.84}La_{0.16}Fe_{0.96}Ti_{0.04}O_3$ en el límite de fase morfotrópica. El acoplamiento magnético en el límite de fase provoca la formación de una región de espín fijada, que induce la rotación del espín dentro de las dos fases estructurales. El acoplamiento de intercambio entre el giro fijado y las dos fases actúa como capas de acopla-

miento duras/blandas, respectivamente. Depende de la fuerza de la fijación del espín, se observó varios tipos de acoplamiento de intercambio a diferentes temperaturas.

Todos los resultados reportados en la literatura mantienen la posibilidad de la existencia de fases disueltas una dentro de la otra de manera que se constituye en la mayoría de los casos en un vidrio de espín. Para este caso de estudio no se identifican fases diferentes a la del PCMO que puedan estar inmersas dentro del material lo que indica un mecanismo diferente al vidrio de espín responsable del campo de EB presente en las muestras, posiblemente asociado a procesos de estrés estructural generado en el acople con el sustrato lo que genera pequeños dominios que se orientan tardíamente con el campo generando el corrimiento de la curva.

Gran cantidad de estos resultados involucran a las manganitas, un interés especialmente enfocado a su empleo en el desarrollo de dispositivos basados en espintrónica. El EB en manganitas policristalinas como $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ mixtas es de suma importancia no solo por sus aplicaciones sino que constituye un espacio de estudio que aun encierra fenómenos de interés que requieren ser explicados.

Capítulo 3

Diagnóstico Morfológico de Superficies

El fenómeno de EB se relaciona principalmente con interacciones entre espines de átomos en la interfaz, lo que hace un objeto de estudio la morfología de la misma. Este estudio busca entonces caracterizar la superficie con medidas cuantitativas que puedan correlacionarse con otras propiedades del material. Como parte de este trabajo se realizó un estudio de los parámetros que caracterizan las superficies de las películas delgadas de $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ y de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ usando algoritmos fractales implementados en una aplicación que se libera con licencia *copyleft* a los usuarios que consideren pueden hacer uso de la herramienta. En este capítulo se abordan los conceptos de diagnóstico morfológico de superficies que se usaron como base en el desarrollo del programa.

3.1. Parámetros estadísticos en el estudio de superficies

Cada coordenada (x, y) en una superficie, para este trabajo la interface de las películas delgadas y entre las bicapas, crecidas sobre un sustrato que tiene una dirección preferente de crecimiento con respecto al plano de la superficie (para este caso un monocristal), $h(x, y)$, es representado como en la Fig. 3.1 , con una dirección de crecimiento promedio de $\langle h(x, y) \rangle$. Las superficies rugosas presentan fluctuaciones, desviaciones de la media, lo cual se caracteriza por la rugosidad media cuadrática conocida como el ancho de la interfaz [62], definida como (3.1).

$$w(x, y) = \sqrt{\langle z^2(x, y) \rangle} \quad (3.1)$$

$$z(x, y) = h(x, y) - \langle h(x, y) \rangle$$

Donde $z(x, y)$ es conocida como la función altura, ver la Fig. 3.1 .

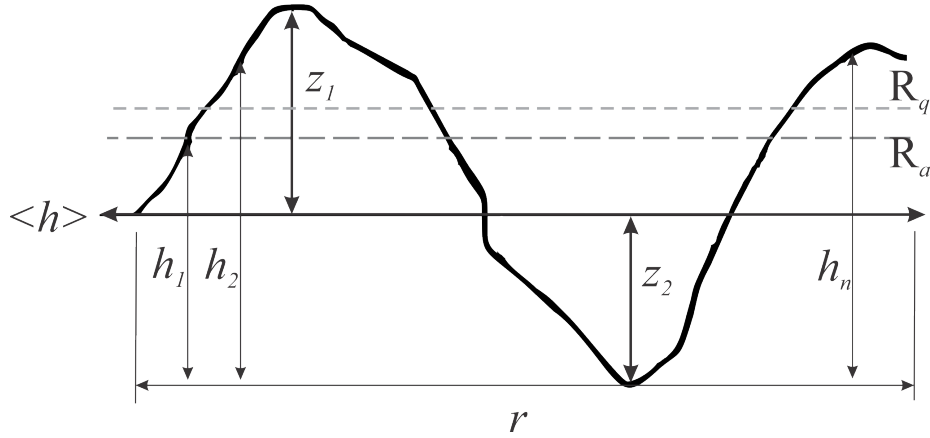


FIGURA 3.1: Esquema transversal de una superficie y parámetros de rugosidad.

3.2. Análisis estadístico de la rugosidad

Cuando se piensa en análisis estadístico, aparecen conceptos como la media, la moda, desviación estándar entre otros de vital importancia a la hora de caracterizar datos que presentan una tendencia, en el caso de las superficies se presenta una distribución de alturas alrededor de un valor, es decir, la superficies constituyen un conjunto de datos estadísticos que pueden ser analizados con las herramientas de esta ciencia obteniendo información de forma cuantitativa para que al ser comparadas con modelos de crecimiento se disponga de criterios, y así establecer el diagnostico correspondiente a la superficie estudiada. A continuación, se darán a conocer los parámetros estadísticos que se pueden determinar y su significado en cuanto a características superficial se refiere.

En el estudio de superficies, la información cuantificable representa características del proceso de construcción de dicha interfaz. El determinar parámetros cuantificables con precisión permite acotar las características de la superficie para su correcta caracterización, lo cual nos acerca a la comprensión de un proceso que implica un comportamiento estocástico de formación. Son entonces los parámetros estadísticos, los que brindan información de la superficie que puede ser correlacionada con otros parámetros físicos de la misma y/o el material que la conforma.

El parámetro más común que describe una superficie es la rugosidad promedio (R_a) debido a que es un parámetro que se puede obtener de forma simple al compararlo con otros. La expresión (3.2) se usa para calcular la rugosidad promedio como el valor absoluto del promedio entre las diferencias entre las alturas, $h(x, y)$ y el valor medio, $\langle h \rangle$, [62–64].

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i,j} |h_{i,j} - \langle h \rangle| \quad (3.2)$$

Muchas veces es llamado promedio aritmético, línea central promedio o desviación media aritmética del perfil de superficie. Este parámetro de rugosidad no distingue entre picos y valles en el perfil, lo que constituye una desventaja en el estudio de la rugosidad, es decir, puede ser igual para superficies muy rugosas como para superficies más suaves. Es por esto que se requieren otros métodos de análisis de superficie que involucren las características totales de la superficie.

Otro parámetro es la rugosidad media cuadrática (R_q) es una función que toma la raíz cuadrada del promedio de la desviación de alturas, este valor puede ser determinado por la ecuación 3.3.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i,j} (h_{i,j} - \langle h \rangle)^2} \quad (3.3)$$

En el caso de imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM), la R_q depende del área barrida, la R_q es más sensible a picos y valles que la rugosidad promedio debido al cuadrado de la amplitud en la ecuación 3.3 [65,66]. R_q es típicamente 11 % más alta que R_a .

La oblicuidad es una medida estadística de la simetría, o más precisamente, la falta de simetría de la distribución de altura y es posible resaltar una prominencia de los valles en los picos. La asimetría se calcula usando la ecuación 3.4. Cuando $R_{sk} < 0$, o viceversa tenemos $R_{sk} > 0$; para una superficie simétrica tenemos $R_{sk} = 0$. En la Fig. 3.2(a), podemos ver los dos tipos de asimetría, podemos ver que una superficie con una asimetría negativa alta tiene un mayor número de máximos locales por encima de la media en comparación con una distribución gaussiana; para una asimetría positiva, lo contrario es verdad [64,67–71].

$$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^3} \sum_{i,j} (h_{i,j} - \langle h \rangle)^3 \quad (3.4)$$

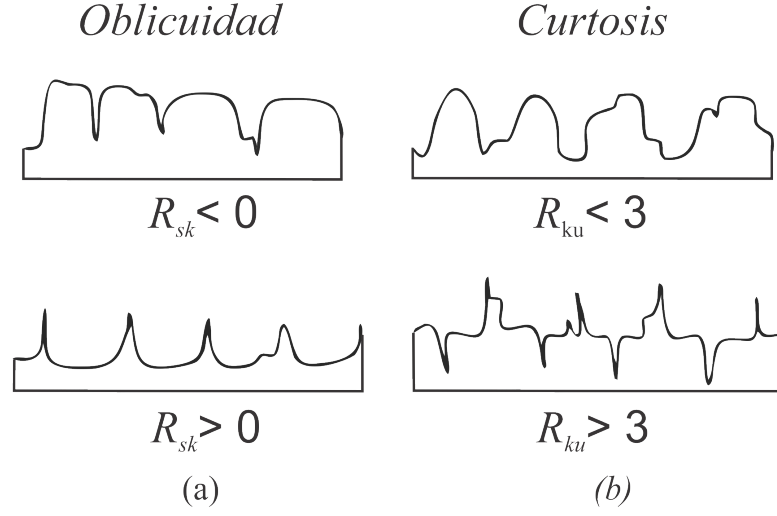


FIGURA 3.2: Condiciones de oblicuidad (a) y curtosis (b).

La curtosis, R_{ku} cuantifica el "pico" (agudeza máxima) de una superficie y se calcula con la ecuación (3.5). Una superficie con una distribución de altura Gaussiana tiene $R_{ku} = 3$ (curtosis normal). Una superficie con una distribución de altura más estrecha (picos agudos y valles sobre un fondo bastante plano) tiene $R_{ku} > 3$ (lepto curtosis). Una superficie que tiene una distribución de altura más ancha (rugosidad y valles bastante redondeados) tiene $R_{ku} < 3$ (curtosis platy).

$$R_{ku} = \frac{1}{NR_q^4} \sum_{i,j} (h_{i,j} - \langle h \rangle)^4 \quad (3.5)$$

En el lado derecho de la Fig. 3.2(b), podemos ver las dos condiciones extremas de la curtosis [64]. Aquí podemos ver que una superficie con una curtosis baja tiene un mayor número de máximos locales por encima de la media en comparación con la de una distribución gaussiana; nuevamente, para una curtosis alta se tiene lo contrario [64, 67–71].

3.3. Análisis Fractal de superficies

Para una rugosidad superficial gaussiana isotrópica, la fluctuación de la superficie media cuadrada $g(r)$ es dada por la expresión 3.6:

$$g(r) = \langle [z(x, y) - z(x', y')]^2 \rangle \quad (3.6)$$

$$r = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2} \quad (3.7)$$

Con r como coordenada relativa (radio), ver Fig. 3.1. El promedio se toma sobre todos los pares de puntos que son separados horizontalmente por la

longitud r ; $g(r)$ es denotada como la función diferencia de alturas. De acuerdo a las definiciones dadas por (3.6), la función $g(r)$ es relacionada a la función de correlación de alturas $c(r)$ dada por la expresión (3.8).

$$g(r) = 2\sigma^2 - 2c(r) \quad (3.8)$$

Donde $c(r)$ es definida como 3.9.

$$c(r) = \langle z(x, y) - z(x', y') \rangle \quad (3.9)$$

Si el proceso de crecimiento es estocástico, la estadística de la función de altura z no depende de la longitud de escala lateral, esto significa, que la superficie parece la misma para todas las longitudes de escala. Esto significa que la superficie exhibe una rugosidad autoafín y $g(r)$ la cual escala con r según la expresión (3.10).

$$g(r) \propto r^{2\alpha} \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (3.10)$$

α es llamado exponente de rugosidad o exponente Hurst. La rugosidad media cuadrática σ de cualquier superficie física autoafín puede saturar a una longitud horizontal y es caracterizada por una longitud de correlación lateral $\xi_{||}$ de manera que se tienen las dependencias de la expresión (3.3).

$$r \ll \xi_{||} \quad g(r) \propto r^{2\alpha} \quad (3.11)$$

$$r \gg \xi_{||} \quad g(r) = 2\sigma^2$$

Para el ajuste de los datos correspondientes a la función de correlación de altura-altura, Sinha et al [72] sugiere la expresión (3.12).

$$c(r) = w^2 \exp\left(-\left(\frac{r}{\xi_{||}}\right)^{2\alpha}\right) \quad (3.12)$$

Y desde la ecuación se obtiene $g(r)$ como la expresión 4.5.

$$g(r) = 2w^2(1 - \exp(-(\frac{r}{\xi_{||}})^{2\alpha})) \quad (3.13)$$

Las ecuaciones (3.12) y (3.13) son matemáticamente convenientes y permiten un escalamiento correcto de $g(r)$ en los límites planteados en 3.11 muchos tipos de superficies auto afines se pueden formar bajo un desequilibrio termodinámico. Esto sugiere el examinar la forma de $c(r)$.

De imágenes de microscopia de fuerza atómica, es posible analizar estadísticamente la rugosidad en el plano de la interface y en la dirección de crecimiento. En el plano se tiene información de alturas, $h(x, y)$ asociada a cada pixel de la imagen tanto en el eje x como en el eje y usando (3.13) se puede determinar la fluctuación de alturas asociada a la interface. Los datos graficados a escala logarítmica, ver Fig. 3.3, permiten determinar mediante el ajuste planteado en (3.13) los parámetros estadístico que definen la superficie. En la Figura podemos ver un ejemplo de análisis fractal usando el algoritmo de correlación

altura-altura [71], en el se pueden ver las curvas obtenidas para diferentes tamaños de ventana.

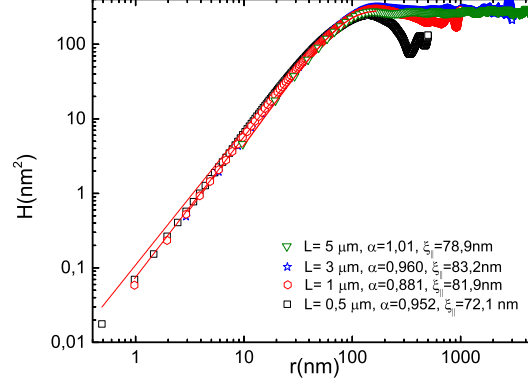


FIGURA 3.3: Tamaño de ventana vs función de correlación de altura-altura para diferentes tamaños de ventana de observación en una muestra de *PCMO/STO*.

3.4. Dimensión Fractal

Una manera de entender la dimensión fractal (D_s) de una curva es su dimensión compás (superposición de las dos puntas de un compás en diferentes puntos de la curva mientras se mantiene la abertura de la misma). Un ejemplo común que ilustra la dimensión de compás es la medida de la longitud de una línea costera con una regla. La distancia medida dependerá del tamaño de la regla utilizada en la Fig. 3.4. Si la medición se realiza nuevamente con una regla más pequeña, la distancia será mayor. Podemos imaginarnos usando una regla más pequeña para medir más detalles de la costa. La dimensión de medida relaciona el número de reglas utilizadas, N , y el tamaño de la regla, r , y se calcula usando la expresión (3.14) [44, 73–77].

$$D_s = \frac{\log N}{\log 1/r} \quad (3.14)$$

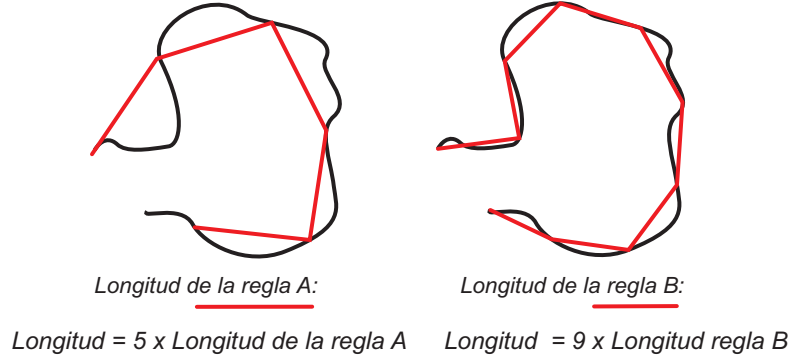


FIGURA 3.4: Dimensión fractal (dimensión compás) de una curva usando dos diferentes longitudes de regla.

En la determinación de la dimensión fractal tendremos las siguientes consideraciones: La dimensión fractal, D_s , de un perfil o superficie es una medida de la rugosidad, con $d \leq D_s \leq d + 1$, donde d es la dimensión topológica, en conclusión D_s siempre excede el dimensión topológica. Los valores altos de D_s indican superficies más rugosas. En el caso de que $d = 2$, la superficie D_s esté dentro del rango $2 \leq D_s \leq 3$. $D_s = 2$ Indica una superficie plana y $D_s > 2$ representa una superficie rugosa.

En general, D_s y α son independientes entre sí; D_s es una propiedad local y α que representa la dependencia de la memoria de largo alcance es una característica global. La relación entre estos conceptos se publica en trabajos en los que se consideran las superficies de cómo objetos autoafines [78]]. En una superficie autoafín en el espacio n -dimensional se tiene la relación (3.15).

$$D_s + \alpha = d + 1 \quad (3.15)$$

Para el caso de películas delgadas tenemos que $D_s = 3 - \alpha$ [79].

La persistencia de la memoria está asociada con superficies con dimensiones fractales bajas. Las superficies más ásperas con mayores dimensiones fractales son producidas por procesos antipersistentes. Una superficie con dimensión fractal de 2.1 llena el espacio de forma muy similar a una superficie ordinaria, pero con una dimensión fractal de 2.9 y fluye para llenar el espacio en su lugar casi como un volumen [73–77].

Durante el desarrollo de este trabajo doctoral se desarrollaron algoritmos estadísticos que permiten determinar α , ξ y σ_{sat} que coincide con la rugosidad cuadrática media asociada a la superficie. El desarrollo computacional dio como producto la aplicación RUGOS que permite el análisis de superficies obtenidas por microscopia de fuerza atómica, permitiendo no solo determinar los parámetros estadísticos α , ξ y σ_{sat} , sino parámetros como la D_s , R_a , R_q , R_{ku} y R_{sk} , analizando el total de los datos de la superficie. La aplicación se distribuye en forma gratuita con una licencia *copyleft*.

3.5. Modelos teóricos de crecimiento

La ecuación que describe el proceso de crecimiento de una superficie, como por ejemplo una película delgada, es la ecuación de continuidad (3.16) [80, 81]

$$\frac{\partial}{\partial t} h = a_1 \nabla^2 h + a_2 \nabla^4 h + a_3 \nabla^2 (\nabla h)^2 + a_4 (\nabla h)^2 + a_5 (\nabla^2 h)^2 + a_6 M + \eta \quad (3.16)$$

Esta ecuación está formada por dos términos lineales y cuatro términos no lineales. El término η está relacionado con el proceso de deposición aleatorio y es común a otros términos de la expresión (3.16). Los términos proporcionales a a_1 y a_6 se relacionan con la interacción con las partículas que inciden sobre la superficie y el cambio de dirección cuando la partícula está cerca de la superficie. El término con a_1 es proporcional a la distancia de interacción con la superficie y a_6 es proporcional a la potencia del segundo de la distancia de interacción, ya que es común omitir este término. El término $\nabla^2 h$ describe la interfaz de equilibrio térmico entre sólido a vapor (tensión superficial), cuando la ecuación 3.16 solo tiene un carácter aleatorio es conocida como la ecuación de Edward Wilkinson [30].

El término relacionado con a_2 es la relajación superficial, la forma de ecuación para este término más el termino aleatorio es la ecuación de Mullins Diffusion, la media asociada a este término es una difusión superficial debido a la curvatura inducida por el gradiente de potencial químico (tensión superficial que intenta minimizar el área de la superficie y, por lo tanto, la suavidad de la morfología de la superficie) [30].

Cuando tenemos los terminus correspondientes a a_1 y a_2 , la ecuación corresponde a la de Langevin [30] que corresponde a superficies que corresponden a la dinámica expresada anteriormente.

El término proporcional a a_3 es no lineal como una consecuencia del efecto de equilibrio, de la concentración no homogénea de las partículas depositadas sobre las superficies. El término correspondiente a a_3 depende del flujo de partículas a la superficie y de la longitud media de difusión, es decir, de varios diámetros atómicos.

Los términos a_4 y a_5 tienen origen físico en las variaciones potenciales de la densidad de grano grueso. La ecuación de Kardar-Parisi-Zhang (ecuación de KPZ) incluye el término a_4 en la forma $v \nabla^2 h(x, t) - \frac{\lambda}{2} (\nabla h(x, t))^2$, el término específico indica tendencia de crecimiento perpendicular a la superficie que sirve como interfaz [81].

La propuesta de ecuación continua de Lai-Das Sarma está formada por el término de Mullins $y \frac{\lambda}{2} \nabla^2 |\nabla h(x, t)|^2$ reproduciendo las propiedades de escala de la clase EW si λ es positiva, hasta este termino asociado a las no linealidades, este término es asociado a no linealidades así como el término

$-k\nabla^4 h(x, t) + \frac{\lambda}{2}\nabla^2 |\nabla h(x, t)|^2$. Con frecuencia, la ecuación de continuidad que tiene esta forma se denomina ecuación de epitaxia de haz molecular no lineal o ecuación conservada de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) [62].

Si $-v\nabla^2 h - k\nabla^4 h(x, t) + \frac{\lambda}{2}|\nabla h(x, t)|^2$ se tiene un anisotrópico y estocástica generalización de la conocida ecuación Kuramoto-Sivashinsky (KS) ecuación [60]. La ecuación de continuidad en este caso incorpora todos los términos que también aparecen en la ecuación general de continuidad para el crecimiento de superficies y se considera la generalización del modelo [82, 83].

La ecuación KS constituye un modelo paradigmático para sistemas caóticos espacialmente extendidos, aplicable en una variedad de contextos físicos, como películas delgadas, interfaces entre fluidos viscosos, ondas en plasmas y reacciones químicas, entre otras. Las publicaciones reportan dos diferentes versiones de esta ecuación: la estocástica o KS ruidosa (nKS) que incluye termino de ruido, y la ecuación determinística KS (dKS) que carece de ese término [84].

Cada una de estas dinámicas de crecimiento, tienen teóricamente asociados valores para el coeficiente de rugosidad y el coeficiente de crecimiento, es decir que conociendo α y usando la Tabla 3.1 se puede inferir una dinámica de crecimiento superficial así como algunos parámetros adicionales, claro está confrontando con procesos físicos de crecimiento. En la tabla se consignan los diferentes valores de los coeficientes de rugosidad, el exponente de crecimiento y el exponente dinámico correspondientes a diferentes modelos de crecimiento. Se debe tener en cuenta que para el modelo de difusión en bloque Ω_0 es el volumen y j_z es el flujo de átomos a lo largo de la dirección z .

TABLA 3.1: Valores del exponente de escalamiento para varios modelos de crecimiento local descritos por la ecuación de continuidad. (d=2)

<i>Modelo</i>	ϕ	α	β	z
Aleatorio	η	No definido	1/2	-
Edwards-Wilkinson	$v\nabla^2 h$	≈ 0	0	2
Difusión superficial de Mullins	$-k\nabla^4 h$	1	1/4	4
Langevin	$v\nabla^2 h - k\nabla^4 h$	0 – 1	0 – 0.25	
KPZ	$v\nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} \nabla h ^2$	0.38	0.24	1.58
LDS	$-k\nabla^4 h + \frac{\lambda}{2}\nabla^2 \nabla h ^2$	2/3	1/5	10/3
KS				
Tiempo cercano	$-v\nabla^2 h - k\nabla^4 h + \frac{\lambda}{2} \nabla h ^2$	0.75 – 0.80	0.22 – 0.25	3.0 – 4.0
Tiempo lejano		0.25 – 0.28	0.16 – 0.21	-
Difusión en bloque	$\Omega_0 j_z$	0.5	0.2	3.33

Capítulo 4

Métodos Experimentales

Este capítulo se divide en dos partes, en la primera se presenta el proceso de obtención de los blancos empleados para el crecimiento de películas delgadas y la fabricación de las mismas sobre sustratos de $SrTiO_3$ (100) mediante la técnica de pulverización catódica DC (*sputtering DC*). A la vez que se hace una descripción general de los procesos de deposición física en fase vapor (*Physical Vapor Deposition, PVD*), argumentando por que de la escogencia de la técnica para la obtención de las películas de este estudio.

En la segunda parte de este capítulo, se hace una descripción de las técnicas empleadas para la caracterización de los blancos usados para el depósito de las películas así como las películas crecidas. Para la descripción de las técnicas se establece el siguiente orden: *Caracterización estructural* con la técnica de difracción de rayos X (DRX), Mapas del espacio recíproco y reflectividad de rayos X (RRX), Microscopia de transmisión electrónica (TEM); *Caracterización química*: espectroscopia energía dispersiva (EDS); *Caracterización morfológica*: microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica; *Caracterización magnética*: Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM). Los resultados de estas caracterizaciones se describen y analizan en el Capítulo 5.

4.1. Fabricación de Blancos

Se prepararon blancos estequiométricos de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ (PCMO2) y $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ (LCMO7) usando reacción de estado sólido mediante precursores químicos de grado analítico como carbonato de Calcio ($CaCO_3$ 99 %, Merck), óxido de lantano(III) ($La_2O_3 \geq 99.5$ %, MERCK), óxido de Manganeso (IV) ($Mn_2O_4 \geq 99$ %, SIGMA-AIDRICH) y óxido de Praseodimio (III, IV) (Pr_6O_{11} 99.9 %, AIDRICH), ver Tabla 4.1. En la reacción es importante considerar que el óxido de praseodimio es un material higroscópico y absorbe CO_2 del aire, se recomienda calentar por 2 h a una temperatura de $100^\circ C$ antes de realizar la mezcla.

TABLA 4.1: Datos de los precursores

Nombre	Fórmula Mol.	M_r (gr/mol)	ρ (gr/cm ³)	m.p. °C
Óxido de Praseodimio (III,IV)	Pr_6O_{11}	1021.44	6.5	2500
Óxido de Manganeso (IV)	MnO_2	86.94	5.026	535
Carbonato de Calcio	$CaCO_3$	100.09	2.93	825
Óxido de Lantano(III)	La_2O_3	325.892	6.51	2315

Para el cálculo estequiométrico del blanco se debe considerar la información química de los elementos involucrados en la reacción, los datos correspondientes son consignados en la Tabla 4.2. Un estudio completo de las propiedades estructurales de los blancos fabricados es descrita en capítulo 5.

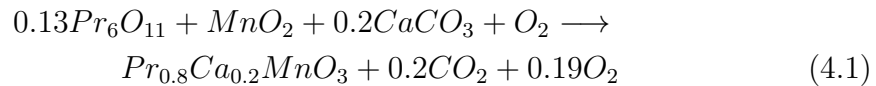
TABLA 4.2: Información de elementos químicos usados en la reacción

Elemento	Fórmula Mol.	M_r (gr/mol)
Lantano	La	138.9
Calcio	Ca	40.08
Manganeso	Mn	54.94
Carbono	C	12.01
Oxígeno	O_2	16.0

La cantidad de los precursores que se usaron para fabricar los blancos fue determinada a partir de las dimensiones del mismo, esto depende del soporte del equipo de pulverización catódica empleado. Para este trabajo se construyeron 2 blancos de dimensiones diferentes, para el blanco de PCMO2 el diámetro es de $2\text{ in} = 5.08\text{ cm}$ con un espesor de 3 mm . Con esto tenemos un volumen para el blanco de PCMO de 6.08 cm^3 y $2.375\text{ cm}^3 \approx 2.4\text{ cm}^3$. Para el caso del blanco de LCMO7 tiene un diámetro de $11/4\text{ in} = 3.175\text{ cm}$. Además para el estudio estructural se construyen testigos de los blancos, con dimensiones 0.5 cm de radio con un espesor de 4 mm .

4.1.1. Balance estequiométrico blanco de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$

Para la determinación de la fase ferromagnética del $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ se determinó un $x = 0.2$ como porcentaje de dopante en la estructura, consultar el capítulo 2. La reacción de estado sólido correspondiente es descrita en (4.1).



Las fracciones molares de cada compuesto son especificadas en (4.2).

$$\begin{aligned} Pr_6O_{11} &\longrightarrow \frac{0.8}{6} \sim 0.13 \\ MnO_2 &\longrightarrow \frac{1}{1} = 1 \\ CaCO_3 &\longrightarrow \frac{0.2}{1} = 0.2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Usando el número de moles de cada precursor dado en la reacción expresada en (4.1), se calcula la masa que debemos pesar correspondiente de cada compuesto, para esto se asume la regla de las mezclas, esto dice, que propiedades específicas del todo es la suma de las propiedades de las partes que la conforman, en este caso asumimos esto como válido para la densidad. Se tiene entonces, que se necesita usar 0.13 *mol* de Pr_6O_{11} , 1 *mol* de MnO_2 y 0.2 *mol* de $CaCO_3$, las moles de oxígeno no se consideran por tratarse de un producto secundario en la reacción. El número total de moles para el material en bloque es 1.33 *mol*. Las proporciones de participación de cada compuesto estará dada por (4.3).

$$\begin{aligned} Pr_6O_{11} &\longrightarrow \frac{0.13 \text{ mol}}{1.33 \text{ mol}} = 0.10 \\ MnO_2 &\longrightarrow \frac{1 \text{ mol}}{1.33 \text{ mol}} = 0.75 \\ CaCO_3 &\longrightarrow \frac{0.2 \text{ mol}}{1.33 \text{ mol}} = 0.15 \end{aligned} \quad (4.3)$$

La densidad total del blanco estará dada por la expresión 4.4.

$$0.10 \times 6.5 \frac{g}{cm^3} + 0.75 \times 5.026 \frac{g}{cm^3} + 0.15 \times 2.93 \frac{g}{cm^3} = 4.86 \frac{g}{cm^3} \quad (4.4)$$

Entonces considerando el volumen de cada blanco, la masa aproximada del blanco es entonces $m = V\rho = 6.08 \text{ cm}^3 \times 4.86 \text{ g/cm}^3 = 29.54 \text{ g}$, se recomienda tomar una masa un poco en exceso (para nuestro caso 30 *g*) para equilibrar pérdidas en el proceso. Ahora para determinar la proporción de reactivos en el blanco de PCMO2 es necesario cálculo del peso molecular especificado en (4.5).

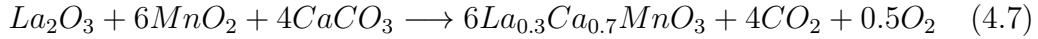
$$\begin{aligned} 0.8 \text{ mol} \times 140.90 \text{ g/mol}_{Pr} &= 112.72 \text{ g}_{Pr} \\ 0.2 \text{ mol} \times 40.08 \text{ g/mol}_{Ca} &= 8.016 \text{ g}_{Ca} \\ 1 \text{ mol} \times 54.94 \text{ g/mol}_{Mn} &= 54.94 \text{ g}_{Mn} \\ 3 \text{ mol} \times 16.00 \text{ g/mol}_O &= 48.00 \text{ g}_O \\ W_{Total} &= 223.67 \text{ g} \end{aligned} \quad (4.5)$$

La cantidad de masa de los precursores que son necesarios para la fabricación del blanco de PCMO2 están dadas por la ecuación 4.6.

$$\begin{aligned}
 m_{Pr_6O_{11}} &= 30 \text{ g}_{PCMO} \times \frac{1 \text{ mol}_{PCMO}}{223.67 \text{ g}} \times \frac{0.13 \text{ mol}_{Pr_{11}O_6}}{1 \text{ mol}_{PCMO}} \times \frac{1021.44 \text{ g}}{1 \text{ mol}_{Pr_{11}O_6}} \\
 &= 17.81 \text{ g} \\
 m_{MnO_2} &= 30 \text{ g}_{PCMO} \times \frac{1 \text{ mol}_{PCMO}}{223.67 \text{ g}} \times \frac{0.13 \text{ mol}_{MnO_2}}{1 \text{ mol}_{PCMO}} \times \frac{86.94 \text{ g}}{1 \text{ mol}_{MnO_2}} \\
 &= 11.66 \text{ g} \\
 m_{CaCO_3} &= 30 \text{ g}_{PCMO} \times \frac{1 \text{ mol}_{PCMO}}{223.67 \text{ g}} \times \frac{0.13 \text{ mol}_{CaCO_3}}{1 \text{ mol}_{PCMO}} \times \frac{100.09 \text{ g}}{1 \text{ mol}_{CaCO_3}} \\
 &= 13.42 \text{ g}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

4.1.2. Balance estequiométrico blanco de $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$

Para la obtención del material antiferromagnético mediante la manganita de lantano, se escogió un porcentaje de dopante de $x = 0.7$ según el diagrama de fases que se puede consultar en el capítulo 2, con lo que se tiene $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$. La ecuación química estequiométrica correspondiente está dada por (4.7).



Procediendo en forma similar al caso anterior y considerando que las dimensiones del blanco de LCMO7, se deben tomar los datos de los elementos presentes, ver Tabla 4.2, se puede determinar el peso molecular de la manganita de lantano AF, según la expresión 4.8.

$$\begin{aligned}
 La_{\frac{1}{3}}Ca_{\frac{2}{3}}MnO_3 &= \frac{1}{3}La + \frac{2}{3}Ca + Mn + 3O = \\
 \frac{1}{3}(138.9 \text{ g}) + \frac{2}{3}(40.08 \text{ g}) + 54.94 \text{ g} + 3(16 \text{ g}) &= 175.96 \text{ g}
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

De (4.7), se requieren 1 *mol* de La_2O_3 , 6 *mol* de MnO_2 y 4 *mol* de $CaCO_3$ con un número de 11 *mol* totales. La proporción de participación en la reacción de los reactivos en la mezcla es $\frac{1}{11}$ de La_2O_3 , $\frac{6}{11}$ de MnO_2 y $\frac{4}{11}$ de $CaCO_3$. usando estas proporciones y suponiendo que la densidad es la suma de las densidades de los precursores se tiene (4.14).

$$\rho_{LCMO7} = \frac{1}{11} \times 6.51 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} + \frac{6}{11} \times 5.026 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} + \frac{4}{11} \times 2.93 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \tag{4.9}$$

$$= 4.40 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \tag{4.10}$$

Como el volumen del blanco es 6.08 cm^3 y 0.31 cm^3 respectivamente se puede determinar la masa aproximada del blanco $m = V\rho = 6.08 \text{ cm}^3 \times 4.40 \text{ g/cm}^3 = 26.75 \text{ g}$. Por otro lado la muestra testigo tiene $m = V\rho = 0.31 \text{ cm}^3 \times 4.40 \text{ g/cm}^3 = 1.36 \text{ g}$, La cantidad de material requerido es entonces 29.47 g por precaución se prepararon 30.00 g en total. Para determinar la proporción de reactivos en la fabricación del LCMO7 es necesario calcular la masa correspondiente de cada elemento, ver (4.11).

$$\begin{aligned}
 2 \text{ mol} \times 138.90 \text{ g/mol La} &= 277.80 \text{ g La} \\
 4 \text{ mol} \times 40.08 \text{ g/mol Ca} &= 160.32 \text{ g Ca} \\
 6 \text{ mol} \times 54.94 \text{ g/mol Mn} &= 329.64 \text{ g Mn} \\
 18 \text{ mol} \times 16.00 \text{ g/mol O} &= 288.00 \text{ g O} \\
 W_{Total} &= 1055.76 \text{ g}
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

La masa de los precursores que son necesarios para la fabricación del blanco de LCMO7 esta dada por (4.12).

$$\begin{aligned}
 m_{La_2O_3} &= 30 \text{ gLCMO6} \times \frac{1 \text{ mol LCMO6}}{1055.76 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol LCMO6}} \times \frac{325.892 \text{ g}}{1 \text{ mol La}_2\text{O}_3} = 9.26 \text{ g} \\
 m_{MnO_2} &= 30 \text{ gLCMO6} \times \frac{1 \text{ mol LCMO6}}{1055.76 \text{ g}} \times \frac{6 \text{ mol MnO}_2}{1 \text{ mol LCMO6}} \times \frac{86.94 \text{ g}}{1 \text{ mol MnO}_2} = 14.82 \text{ g} \\
 m_{CaCO_3} &= 30 \text{ gLCMO6} \times \frac{1 \text{ mol LCMO6}}{1055.76 \text{ g}} \times \frac{4 \text{ mol CaCO}_3}{1 \text{ mol LCMO6}} \times \frac{100.09 \text{ g}}{1 \text{ mol CaCO}_3} = 11.38 \text{ g}
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

4.1.3. Proceso térmico

Para la fabricación del blanco de PCMO2 es necesario aplicar una serie de ciclos que buscan la sinterización del material formando una pastilla, estos ciclos implican macerado, tratamiento térmico y presión al material para compactarlo en un troquel con las dimensiones requeridas. El propósito de los ciclos térmicos son la calcinación y la sinterización de los polvos lo que garantiza un material homogéneo y duro. Para el proceso térmico se usó un horno MTI GSL1500X con capacidad máxima de 1400°C y una prensa CARVER modelo 3620 con una capacidad máxima de 7000 PSI.

Un resumen de los procesos aplicados en la fabricación del material en bloque es descrito en la Tabla 4.3, este procedimiento es el consenso de varios propuestos en la literatura para manganitas de praseodimio dopada con

TABLA 4.3: Ciclos de Presión y temperatura para la fabricación PCMO2 en bloque

No.	Proceso	Tiempo (min)	Temp.(°C)	Presión (PSI)
1	Macerar	90	25	Atm
2	Aplicar Presión	5	25	5000
3	Macerar	15	25	Atm
4	Aplicar Presión	5	25	5000
5	Proceso térmico	720	1000	Atm
6	Macerar	90	25	Atm
7	Aplicar Presión	5	25	5000
8	Proceso Térmico	2880	1200	Atm
9	Macerar	90	25	Atm
10	Aplicar Presión	5	25	5000
11	Proceso térmico	240	900	Atm
12	Proceso Térmico	720	1300	Atm

Ca [85–89,91] Una vez efectuado dichos pasos del proceso es necesario evaluar si el material presenta desprendimiento mecánico, en caso de ser así, es necesario incrementar el tiempo del paso 12 descrito en la Tabla 4.3, para evitar esto se debe usar un material aglutinante en el polvo antes de la compactación, para este caso se empleó acetona (C_3H_6O), este material al tratarse de una molécula muy volátil no interviene en la reacción de estado sólido que se genera a altas temperaturas.

Para la fabricación de blancos de PCMO2 emplearon tres perfiles aplicados a los polvos debidamente macerados, mezclados y compactados. Para la calcinación aplicamos el perfil especificado en la Fig. 4.1, 4.2 y 4.3. Una vez finalizado el tercer perfil es necesario realizar un chequeo de la pastilla obtenida, debe frotarse con una hoja de papel blanco y verificar si desprende o no material, en caso de ser esto afirmativo es necesario extender el último paso del proceso térmico el tiempo necesario (se recomienda $\sim 4h$).

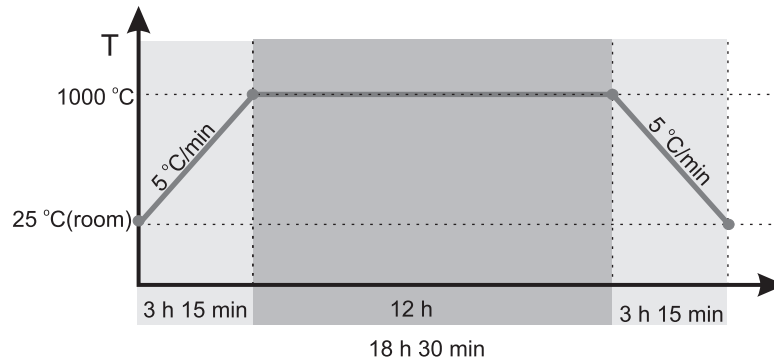


FIGURA 4.1: Perfil de temperatura para el proceso de calcinación donde se busca eliminar el agua presente como humedad absorbida, eliminar el dióxido de carbono y/u otros compuestos orgánicos que se han adherido a la mezcla durante el proceso

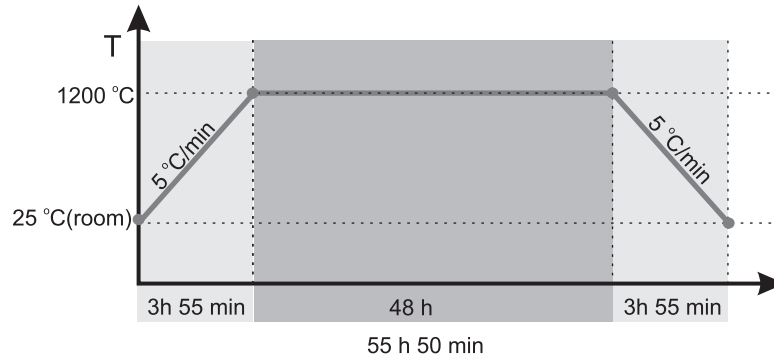


FIGURA 4.2: 1^{er} Perfil de temperatura para el proceso de sinterización de los polvos, a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla.

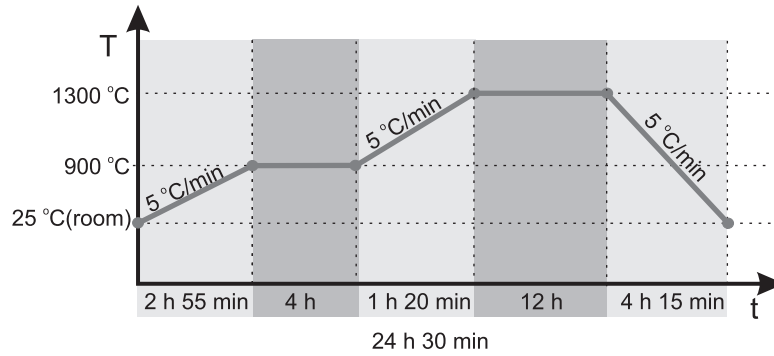


FIGURA 4.3: 2º Perfil de temperatura para el proceso de sinterización, con el que se obtiene una pieza consolidada y compacta.

El blanco de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ se obtuvo mediante un proceso de reacción de estado sólido a partir de precursores analíticos La_2O_3 , $CaCO_3$, y MnO_2 en su composición nominal. La mezcla fue primero calentada a $950^\circ C$ por $12h$ por el proceso de descarbonatación. Con el producto se formó un disco, con la ayuda de un troquel y una prensa, luego fue sinterizado a $1200^\circ C$ por $24h$ al aire. Por último las pastillas fueron calentadas hasta producir el proceso de sinterización $1200^\circ C$ por $24h$ con una perfil de enfriamiento lento de $5^\circ C/min$.

4.2. Crecimiento de Películas Delgadas

Este trabajo se centra en el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica que hace parte de las técnicas de deposición física de vapor (PVD) que son típicamente usados para depositar películas con espesores en el rango de nanómetros hasta miles de nanómetros; sin embargo, también son frecuentemente usados para recubrimientos en forma de multicapas [25–27, 92]. Particularmente en este estudio se usó la técnica de pulverización catódica DC (*Sputtering DC*), debido a que con ésta técnica se obtienen películas que presentan superficies uniformes epitaxiales y que conservan alta confiabilidad con las proporciones estequiométricas del blanco usado

para tal fin, esto mediado por la correcta configuración de los parámetros de depósito tales como gas de trabajo, presión interna, distancia blanco muestra y potencia de descarga, entre otros.

La pulverización catódica, es un proceso de deposición física mediante plasma luminiscente mantenido a baja presión ($10^{-3} - 1 \text{ mbar}$). Mediante la aplicación de un campo eléctrico, los iones del plasma se aceleran contra el material a depositar, denominado blanco (*Target*). La energía transmitida a los átomos del blanco a través de la interacción mecánica del choque, hace que algunos de ellos se desprendan, y finalmente se depositen sobre un sustrato. Esta técnica permite depositar todo tipo de materiales, simples o compuestos, conductores o dieléctricos, además es posible usar diferentes tipos de sustrato, tanto dieléctrico como conductor, que pueda ser puesto en vacío y calentado entre temperatura ambiente y 1000°C es compatible con este proceso, ya que aunque no se haga uso de un horno para elevar la temperatura del mismo es común que por el proceso de pulverización este aumente su temperatura unos cientos de grados.

En este estudio se parte de blancos de $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$, que es una fase conductora de esta manganita y $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$ que es un material más aislante, ambos con resistencias $\propto 10^2\Omega$, por lo que permiten el paso de corriente necesario para emplearlos en la técnica de pulverización catódica DC. Esta técnica permite obtener películas delgadas de alta calidad con características de crecimiento epitaxial o texturizado, esto solo se puede constatar con técnicas de caracterización estructural como la difracción de rayos X y microscopía de transmisión electrónica (TEM).

4.2.1. Equipo de Pulverización Catódica DC

El sistema de pulverización catódica usado para esta investigación consta de una cámara de deposición que tiene acoplado un brazo robótico que puede soportar tres blancos, lo que posibilita la formación de multicapas y superredes con tres materiales distintos, pudiendo explorar la posibilidad de dos materiales metálicos y un material aislante, este último requiere una fuente de Radio frecuencia (RF de 13.5 Mhz). La cámara de depósito se conecta a un sistema de bombeo seco Alcatel Adixen ACP 15 para realizar el pre vacío y la bomba turbomolecular Pfeiffer con la que se puede alcanzar un vacío de $\approx 10^{-4} \text{ mbar}$ y una fuente DC que proporciona una potencia de trabajo de hasta 600 W . El sustrato se ubica sobre un horno resistivo de calentamiento acoplado a un control de temperatura de la firma Euroterm, sistema que permite calentar los sustratos hasta 1000°C a una rata prefijada en la programación del controlador. Para el depósito de las películas la cámara se la lleva inicialmente hasta una presión base de $4 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ usando la bomba turbo molecular con velocidad de bombeo igual a 90 l/s con su velocidad máxima registrándose la presión dentro de la cámara mediante medidores de alta y baja presión tipo pirani *TPR - 010* y de cátodo frío Balzers.

La temperatura del depósito fue medida por medio de una termocupla ubicada en contacto directo con el horno, manteniéndose constante durante todo el proceso de depósito. El flujo del gas de trabajo, oxígeno fue regulado a través de un controlador de presión, MKS Instruments, hasta alcanzar una presión de 3.0 *mbar* para el PCMO2 y 4 *mbar* para el LCMO7.

El esquema completo del equipo de crecimiento de películas delgadas por pulverización catódica DC del grupo de películas delgadas del Universidad del Valle empleado en el crecimiento de las muestras se esquematiza en la Fig. 4.4

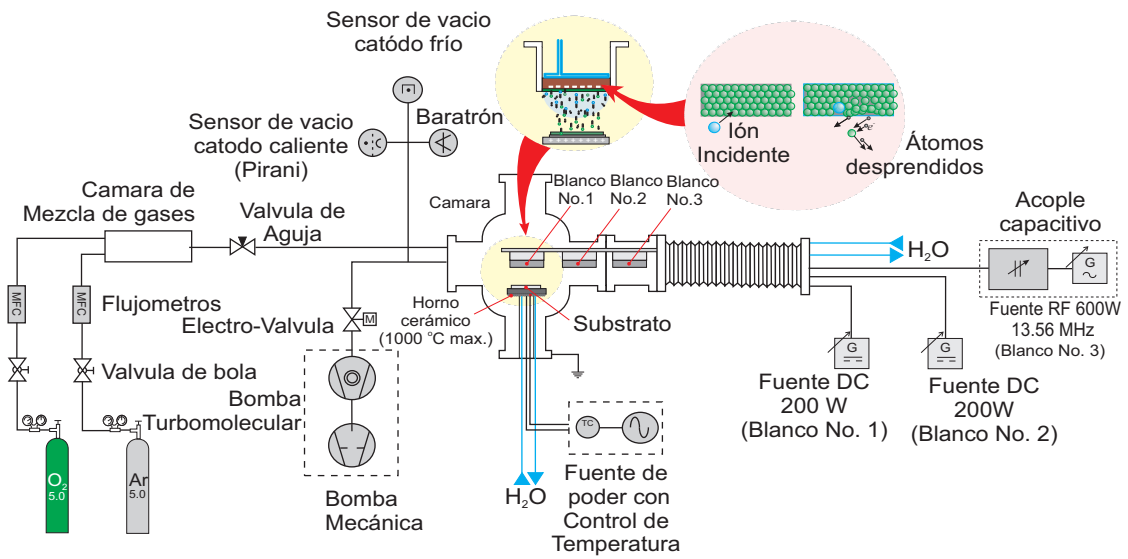


FIGURA 4.4: Esquema del Montaje experimental del sistema de pulverización catódica DC del laboratorio de películas delgadas

4.2.2. Películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$

La preparación de películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ha recibido gran atención debido a que son excelentes candidatos para aplicaciones de espintrónica, pero la obtención de estas películas se abordan de forma variada en la literatura debido a la variación de equipos para el depósito de los mismos [92,93].

Los blancos fueron sometidos a un proceso de limpieza superficial en un ciclo de 20 *h* de pulverización catódica (*pre-sputtering*). Los blancos nuevos fueron inicializados con una potencia igual a un tercio de la mitad de la potencia de trabajo y luego se incrementó paulatinamente la potencia con una taza de 10 *W* cada 8 *h* hasta alcanzar los 60 *W* de trabajo.

Las películas de PCMO2 fueron crecidas sobre sustratos de $SrTiO_3$ con orientación preferencial (100) utilizando la técnica de pulverización catódica reactiva DC a partir de un blanco estequiométrico con un diámetro de una

pulgada.

El equipo utilizado para el crecimiento de películas se muestra en las Fig. 4.4, en el que se utilizó la posición del blanco 1 para el depósito tanto de las películas como de las bicapas. Las condiciones de depósito de las películas se especifican en la Tabla 4.4.

TABLA 4.4: Condiciones de depósito de películas de PCMO

Parametro	Símbolo	Valor
Presión Base	P_B	$\sim 10^{-4} \text{ mbar}$
Presión de trabajo	P_W	3.0 mbar
Gas de Trabajo	-	O_2
Distancia Blanco-Muestra	D_{T-M}	2 cm
Corriente Aplicada	I_W	200 mA
Voltaje Aplicado	V_W	440 V
Temperatura de Depósito	T_W	$830 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura de Recocido	T_A	$1000 \text{ }^\circ\text{C}$
Tiempo de recocido	t_A	5 h

4.2.3. Películas delgadas de $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$

Para el caso de películas delgadas de $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ ha sido ampliamente estudiado en el grupo de películas delgadas tanto en forma de película delgada como en un arreglo de bicapas FM/AF en el estudio de fenómenos de interfaz. Al igual que en el caso anterior, el blanco fue sometido a un proceso de limpieza superficial en un ciclo de 40 h de pulverización catódica (*pre-sputtering*). El blanco al encontrarse recién fabricado fue inicializado con una potencia igual a un tercio de la potencia de trabajo y luego se incrementó paulatinamente la potencia con una tasa de 10 W cada 8 h hasta alcanzar los 60 W de trabajo.

Las películas de LCMO7 fueron crecidas sobre sustratos de $SrTiO_3$ con orientación preferencial (100) utilizando la técnica de pulverización catódica reactiva, empleando una fuente DC y un blanco estequiométrico con un diámetro de $1 \frac{1}{4} \text{ in.}$

El equipo utilizado para el crecimiento de estas películas es el mismo usado en el caso anterior, ver Fig. 4.4, en el que se utilizó la posición del blanco 2 para el depósito tanto de las películas como de las bicapas. Las condiciones de depósito de las películas de LCMO7 se especifican en la Tabla 4.5.

TABLA 4.5: Condiciones de deposito de películas de LCMO

Parámetro	Símbolo	Valor
Presión Base	P_B	$\sim 10^{-4} \text{ mbar}$
Presión de trabajo	P_W	4.0 mbar
Gas de Trabajo	-	O_2
Distancia Blanco-Muestra	D_{T-M}	2 cm
Corriente Aplicada	I_W	150 mA
Voltaje Aplicado	V_W	400 V
Temperatura de Deposito	T_W	$830 \text{ }^\circ\text{C}$

4.3. Caracterización Estructural

La caracterización estructural incluye la caracterización de la estructura cristalina, determinación de fases presentes, la composición de las muestras, el grosor y la estructura de las películas. La difracción de rayos X es una técnica no destructiva, básicas en el estudio de la ciencia de materiales, ya que permite determinar la estructura cristalina del material y en el caso particular de películas delgadas, distinguir diferentes orientaciones y determinar el espesor de la misma.

4.3.1. Difracción de Rayos X

La difracción de los rayos X es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con la materia ordenada (cristales). Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman y que se están moviendo a velocidades mucho menores que la de la luz. Cuando la radiación electromagnética X alcanza un electrón cargado éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada. Según la longitud de onda y de las relaciones de fase de esta radiación dispersada, nos podemos referir a procesos elásticos, o inelásticos (dispersión *Compton*), dependiendo de que no cambie, o cambie, la longitud de onda, y de coherencia o incoherencia según que las relaciones de fase se mantengan en el tiempo y en el espacio, o no. Los intercambios de energía y momento que se producen pueden incluso dar lugar a la expulsión de un electrón fuera del átomo, seguido de la ocupación del nivel de este electrón por electrones de niveles superiores. Todos estos tipos de interacciones dan lugar a diferentes procesos en el material como pueden ser: refracción, absorción, fluorescencia, dispersión *Rayleigh*, dispersión *Compton*, polarización, difracción, reflexión entre otros.

Por dispersión debe entenderse a los cambios de dirección que sufre la radiación incidente, y no al caso de la separación de radiación en componentes según la longitud de onda. La Fig. 4.5 muestra el patrón de dispersión carac-

terístico de diferentes arreglos moleculares pasando de la morfología completa, en el caso de los gases, al orden en el caso de la materia ordenada, es decir, estructuras cristalinas.

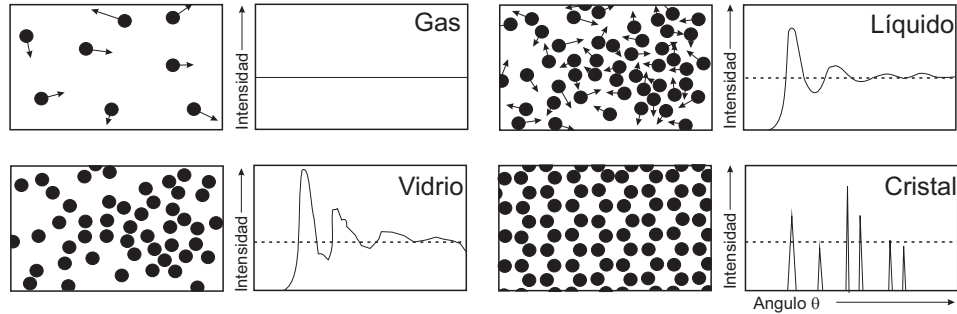


FIGURA 4.5: Diagramas de dispersión de diferentes estados de un material monoatómico.

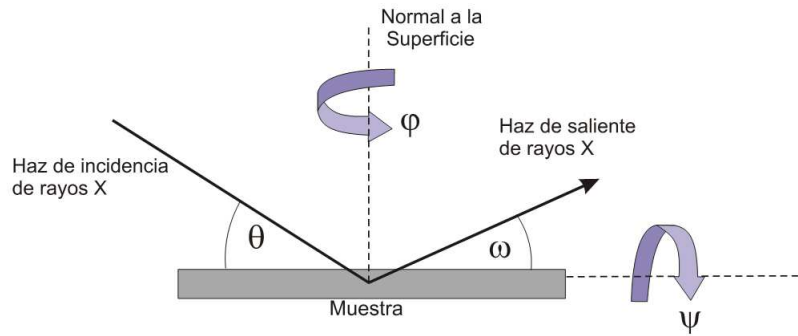


FIGURA 4.6: Vista esquemática de los diferentes ángulos envueltos en una medida de Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X o cristalografía de rayos X consiste, por tanto, en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la *ley de Bragg*.

Para medidas de rayos X existen típicamente dos configuraciones: los difractómetros de dos círculos y de cuatro círculos. Dependiendo del tipo de difractómetro, uno puede variar diferentes ángulos de la muestra y obtener información diversa de la misma. Una vista esquemática y la nomenclatura de los ángulos usados en este trabajo pueden ser observadas en la Fig. 4.6, donde θ denota el ángulo de incidencia del haz de rayos X y ω el ángulo correspondiente a uno de los haces refractados. El ángulo ϕ denota la rotación alrededor de la normal de la superficie de la muestra y ψ es la rotación alrededor del eje

del plano de la película.

Para obtener información acerca de las diferentes fases, el parámetro c fuera del plano y la orientación fuera del plano de las películas, se hizo una exploración $\theta-2\theta$ en un rango de 5° a 110° . También el ángulo ω fue optimizado por la intensidad del pico del sustrato o en ciertos casos los picos de la película. La posición θ de al menos dos picos de las películas fueron corregidos por un posible cambio de θ (debido a un desalineamiento de la muestra), el cual fue determinado desde la posición de los picos del sustrato. Estas posiciones corregidas fueron usadas para calcular el parámetro de red usando la ecuación de *Bragg*, ver (4.13).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.13)$$

Donde d es la distancia entre los planos cristalinos, θ es la posición del pico, n es el orden de la difracción y λ es la longitud de onda de los rayos X empleados.

Los difractogramas se obtienen mediante un equipo especialmente diseñado para el estudio de películas delgadas, *X'Pert MRD Pro* marca *Panalytical*, ver Fig. 4.7(a)¹. Este equipo también puede procesar muestras en polvo con una gran versatilidad debido a su detector de estado sólido de alta velocidad *PIXcel* desarrollado en cooperación con el *CERN*, ver Fig. 4.7 (b). Este equipo tiene una fuente de radiación de $CuK_{\alpha1/2}$ (Con una longitud de onda 0.15418 nm [21]). El difractómetro usa un filtro Ni para filtrar la radiación K_{β} , y así tener solo radiación $K_{\alpha1}$ incidiendo sobre la muestra, con una longitud de onda de 0.15405 nm . Este sistema es de alta resolución. Para la determinación de parámetros se utiliza ecuación de *Bragg* y el refinamiento *Rietveld*, que nos permite determinar los parámetros cristalinos con una gran precisión.

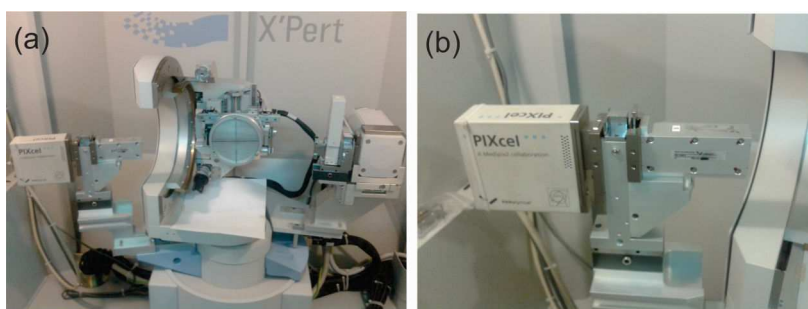


FIGURA 4.7: (a)Difractometro de rayos X, *X'Pert Pro* marca *Panalytical*. (b) Detector *PIXcel* de rayos X.

¹En la foto, equipo del laboratorio de Rayos X de la Universidad del Valle

4.3.2. Difracción de Rayos X en Incidencia Rasante

La difracción de rayos X en incidencia rasante (GIXRD), consiste en la configuración en la que el ángulo entre el haz incidente y la superficie de la muestra es muy pequeño y asciende a sólo unos pocos grados. Este ángulo es diferente de la mitad del ángulo de dispersión y se denota por α . En la Fig. 4.8 podemos ver un esquema que representa esta configuración. Los rayos X viajan un camino máximo igual a $l = \tau / \sin(\alpha)$ dentro de la capa, que puede ser un múltiplo alto del espesor τ cuando se elige el ángulo de entrada muy plano.

En GIXRD, al igual que en la configuración simétrica $\theta/2\theta$ los vectores de onda K_0 , K y los vectores S_3 normales a la muestra se encuentran todos en el mismo plano por lo tanto pertenece a las así llamadas configuraciones coplanares. La medición del difractograma se lleva a cabo de tal manera que el ángulo α se mantiene constante, mientras que el detector se mueve a lo largo del círculo 2θ . Esta es la diferencia decisiva en comparación a la configuración simétrica, donde el ángulo de entrada θ también cambia durante la medición. Sin embargo, el ángulo de dispersión 2θ de nuevo denota el ángulo entre el haz saliente y la elongación del haz entrante. Si la intensidad de recogida se gráfica contra 2θ , las reflexiones de Bragg se encuentran en posiciones similares como en un patrón de medida simétrica. En contraste con este último, el ángulo entre el haz saliente y la superficie de la muestra es $2\theta - \alpha$ en el experimento GIXRD en lugar de θ como en la exploración simétrica.

La geometría de medición diferente, como puede observarse en la Fig. 4.8, tiene importantes consecuencias para la orientación del vector de dispersión Q y en la óptica del haz. En la configuración simétrica $\theta/2\theta$ el vector de dispersión Q es siempre paralelo a S_3 normal a la superficie que tiene $S_3 \parallel Q$. Los planos de la red cristalográfica causa que al observar una reflexión *Bragg* estén todos orientados en paralelo con el plano del sustrato. En la configuración de incidencia rasante, sin embargo, Q no es paralelo a S_3 ni tampoco su orientación permanece constante. Es más, la orientación de Q cambia en el curso de la medición, durante el cual el vector de dispersión se inclina desde la posición inicial cerca de S_3 hacia una posición final cada vez más cercana al haz incidente K_0 . Los ángulos formados por los diferentes vectores y la superficie de la muestra se dan en la Tabla 4.6 para los casos simétricos y asimétricos [94]. En las reflexiones de configuración con GIXRD distintos ángulos de Bragg θ_{hkl} son causados por planos de la red que no son ni paralelas con la superficie del sustrato ni entre sí. En el caso de una orientación aleatoria de cristalitos, como en un polvo, un patrón comparable se mide en ambas configuraciones simétricas y asimétricas. Para las capas finas, sin embargo, donde los parámetros estructurales pueden depender sensiblemente de espesor y orientación de la película, la diferente inclinación de los conjuntos de grano tiene que ser considerado para la interpretación de los difractogramas medidos en la geometría GIXRD.

TABLA 4.6: Ángulos entre la superficie de la muestra y direcciones del haz K_0 , K y el vector de dispersión Q para las configuraciones simétricas y asimétricas del difractómetro [94]

Configuración simétrica			Configuración antisimétrica	
	Ángulo con la superficie	Variable	Ángulo con la superficie	Variable
K_0	θ	Si	α	No
K	θ	Si	$2\theta - \alpha$	Si
Q	$\pi/2$	No	$(\pi - 2\theta)/2$	Si

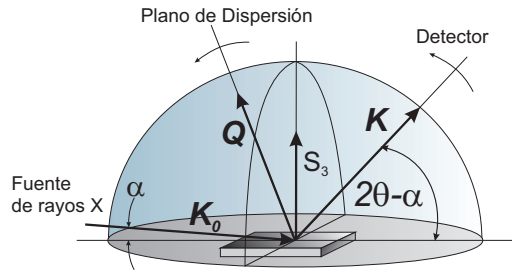


FIGURA 4.8: Geometría para difracción de incidencia rasante se caracteriza por un pequeño ángulo α de incidencia que se mantiene constante durante la medida [94]

4.3.3. Mapas del Espacio Recíproco

La materia ordenada se manifiesta en los cristales que son la manifestación, constituida por asociaciones de átomos y/o moléculas, que corresponden a un estado natural de la misma, de mínima energía. Los cristales pueden describirse mediante unidades que se repiten en las tres direcciones del espacio, y que a dicho espacio lo conocemos con el nombre de espacio real ó directo. A esas unidades repetitivas las denominamos celdas elementales o celda unitaria (que además sirven como sistema de referencia para describir la posición de los átomos). Este espacio real ó directo es el mismo de la vida diaria y se describe por la función de densidad electrónica, $\rho(xyz)$, definida en cada punto de coordenadas (xyz) de la celdilla, en donde, además, operan elementos de simetría que repiten a los átomos y moléculas en el interior de dicha celdilla.

Los rayos X interactúan con los electrones de los átomos contenidos en los cristales, dando lugar a un patrón de difracción, también conocido como espacio recíproco, con las propiedades de un retículo, con una cierta simetría, y en el que también se puede definir una celdilla de repetición (celdilla recíproca), en cuyos nudos está almacenada la información sobre la intensidad de la difracción. Entre los espacios mencionados (directo y recíproco) existe una relación holística (el detalle de uno influye en el todo del otro, y el todo del uno influye en el detalle del otro). Esta relación es matemáticamente una

transformada de Fourier, como se muestra en la expresión (4.14), en la que no se puede resolver el lado asociado con la fases relativas $e^{h,k,l}$ de los haces de difracción (izquierdo), ya que el experimento de difracción no proporciona una de las magnitudes fundamentales para resolver esta ecuación, ver Figura 4.9.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(h, k, l) e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

$$F(h, k, l) = |F(h, k, l)| e^{h,k,l} \quad (4.14)$$

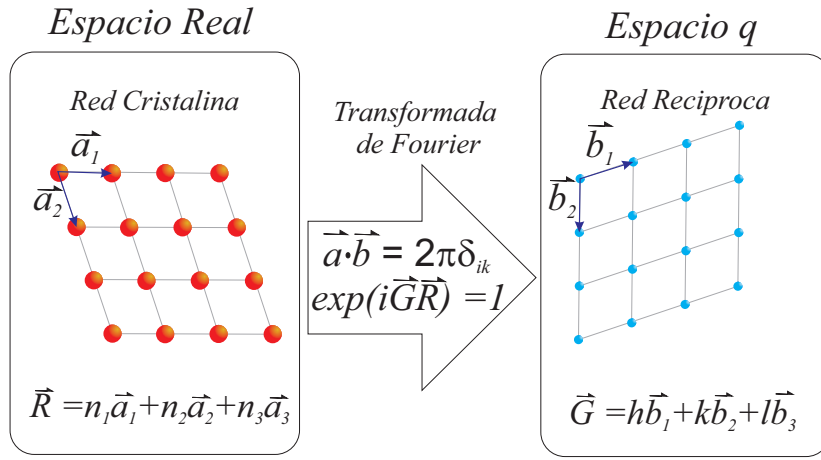


FIGURA 4.9: Esquema de construcción de un mapa del espacio recíproco

En síntesis el espacio recíproco es un espacio matemático construido sobre el espacio directo (espacio real), la técnica de difracción de rayos X nos permite hacer un mapeo de este espacio (*Reciprocal Space Map - RSM*) el cual con la correcta transformación nos permite obtener parámetros del espacio directo correspondiente. Este espacio es donde imaginamos las redes recíprocas, que nos ayudarán a comprender el fenómeno de la difracción de los cristales. Se debe tener en cuenta que: grande en espacio directo (en espacio real), significa pequeño en espacio recíproco, de igual manera pequeño en espacio directo (en espacio real) significa grande en espacio recíproco. También conocida como asignación (mapeo) recíproco de rayos X, en equipos de vanguardia en alta definición, disponible con un difractómetro multipropósito, permite estudiar la calidad de un cristal y su estado de tensión son cruciales en la aplicación de películas epitaxiales. Por ejemplo, cuando las capas (epitaxiales o texturizadas) son crecidas sobre un sustrato monocristalino, la falta de coincidencia entre la película y el sustrato a menudo causa relajación de la tensión de acople entre las capas. Las dislocaciones inducidas afectan las propiedades físicas de la película, ver Fig. 4.10.

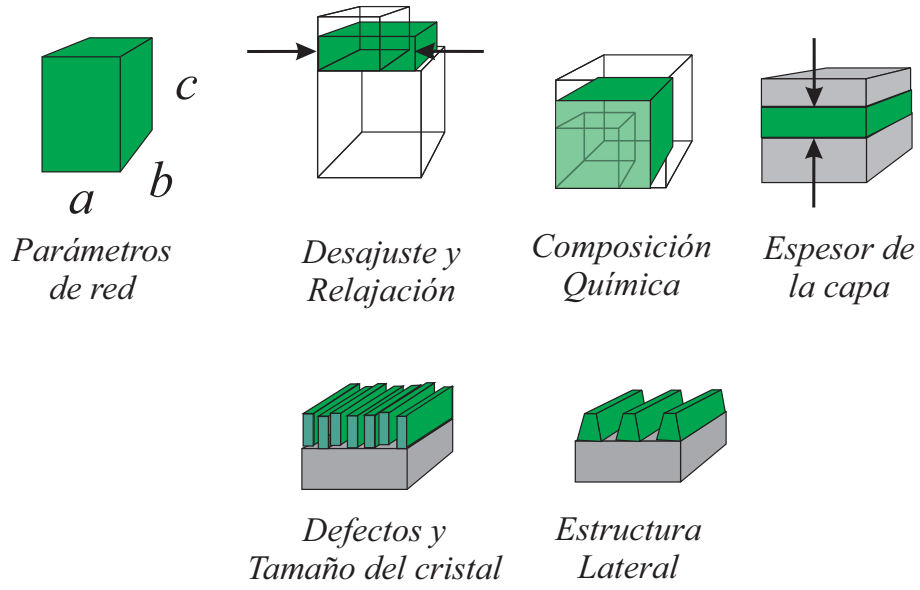


FIGURA 4.10: Efectos de acople entre capas

Para el caso de películas delgadas se puede determinar el parámetro m de desacople de la red dado por (4.15), se tienen así, dos posibles situaciones: la presencia de estrés compresivo cuando $\Delta a/a_{rel} > 0$ o estrés tensil cuando $\Delta a/a_{rel} < 0$, tal y como se muestra en la figura 4.11, esto se ve reflejado en el RSM en la alineación de los centros correspondientes a los picos registrados de cada capa.

$$m = \frac{\Delta a}{a_{rel}} = \frac{a_l - a_s}{a_s} \quad (4.15)$$

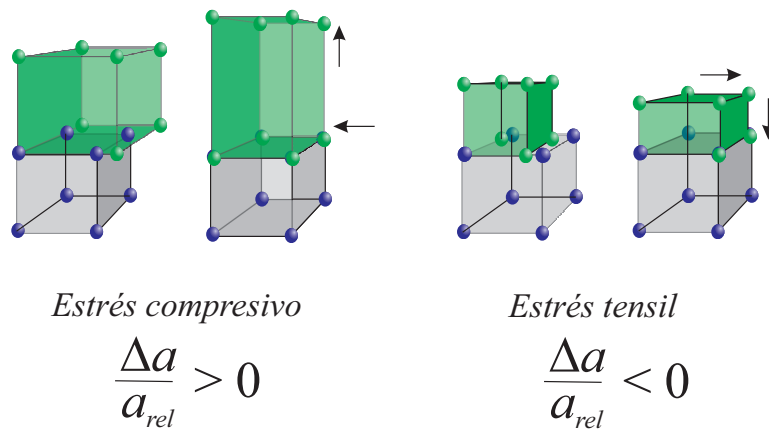


FIGURA 4.11: Estrés de acople en películas delgadas

La configuración usual para la determinación de los RSM puede observarse en la Fig. 4.12, con esta configuración se puede además determinar curvas rocking, que nos permiten tener un estimativo de la película depositada en

función de la agudeza del pico de difracción, ver Fig. 4.13.

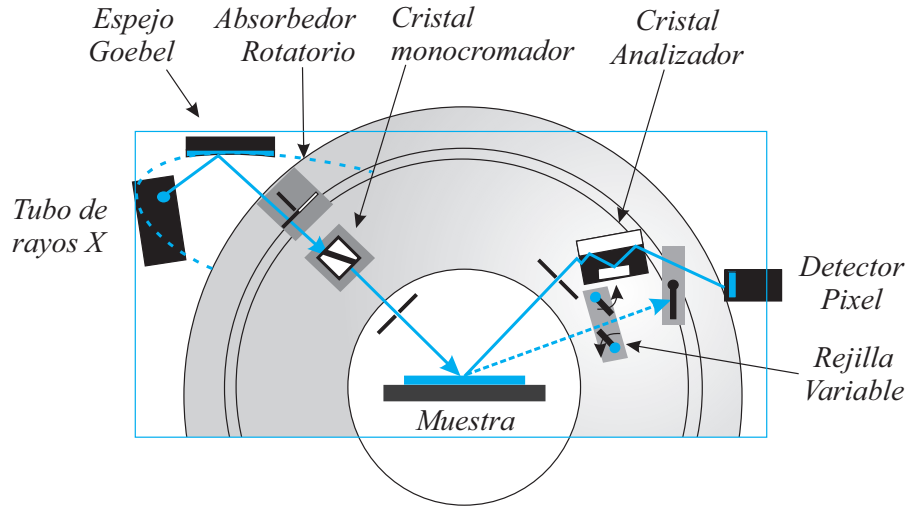


FIGURA 4.12: Configuración del Difractómetro para RSM

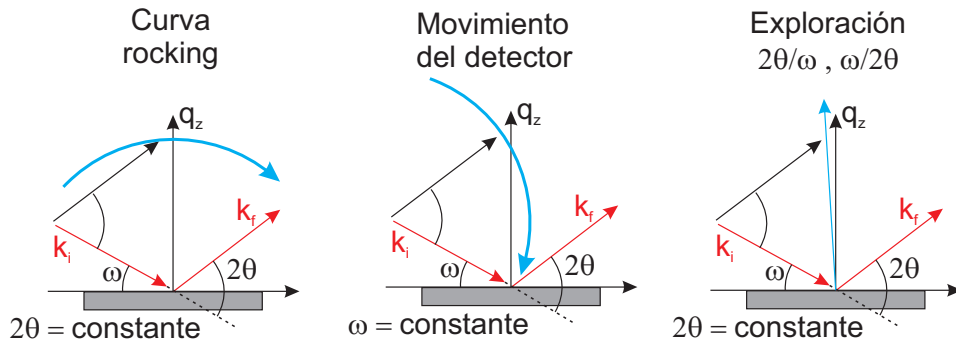


FIGURA 4.13: Geometrías exploratorias RSM

Para este caso de estudio en este trabajo se tiene el acople de capas pseudo-cúbicas (Manganitas) con un sustrato monocristalino cúbico ($SrTiO_3$), debido a la configuración geométrica del montaje se estudian la familia de los planos de las muestras especificados en (4.16), .

$$\begin{cases} 0 & 1 & 3 \\ 1 & 0 & 3 \\ 0 & \bar{1} & 3 \\ \bar{1} & 1 & 3 \end{cases} \quad (4.16)$$

Teniendo en cuenta las simetrías correspondientes a esta estructura cristalina es posible determinar los parámetros de red correspondientes en función de los $q_{||}$ y $q_{\perp}$ usando las expresiones (4.17).

$$\begin{aligned}
a &= \frac{1}{q_{\parallel}} \frac{\lambda}{2} \sqrt{h^2 + k^2} \\
c &= \frac{1}{q_{\perp}} \frac{\lambda}{2} l
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Para este caso se tiene el parámetro de desacople m , dado por 4.15, esta dado por (4.18), donde a_s es el parámetro de red del sustrato, $a_{\parallel}$ es el parámetro de red en el plano.

$$m = \frac{\Delta a}{a_s} = \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_s} \tag{4.18}$$

Otro parámetro que ofrece información del acople entre capas es el parámetro de estrés γ , que se puede determinar mediante la expresión (4.19), donde $a_L^R - a_s$ es el parámetro de red relajado de la capa.

$$1 - \gamma = \frac{a_{\parallel} - a_s}{a_L^R - a_s} \tag{4.19}$$

4.3.4. Microscopia de transmisión electrónica

El microscopio electrónico de transmisión (TEM), ver Fig. 4.14(a), es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada, un esquema de la óptica usada para el análisis de muestras puede observarse en la Fig. 4.14(b). Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una gradación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes.

La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes.

Se estudiaron las propiedades estructurales de las muestras PCMO, LCMO y las bicapas por microscopia electrónica de transmisión (TEM). Las muestras fueron preparadas por un haz dual Helios Nanolab 600i, ver Fig. 4.15(a) extrayendo una laminilla que contiene las interfaces PCMO / LCMO / STO y

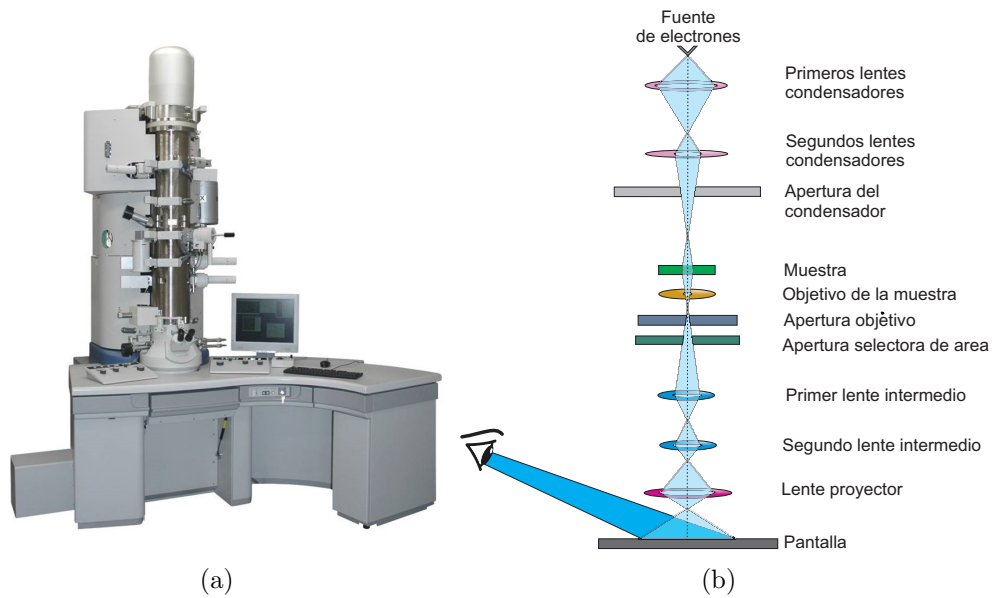


FIGURA 4.14: (a) Imagen de un microscopio TEM y (b) Esquema básico de un microscopio TEM

con un espesor suficiente para ser transparentes a los electrones, el proceso es realizado con suma precisión mediante un ión de electrones que interactúa con el material adelgazándolo hasta las dimensiones requeridas, ver Fig. 4.15 (b). Esta lamela se observó en un TEM HF3300C Hitachi que opera a 300 KV y provisto de un corrector de aberración. Se adquirieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) de alta resolución y área de difracción seleccionada en la interfaz PCMO-LCMO.

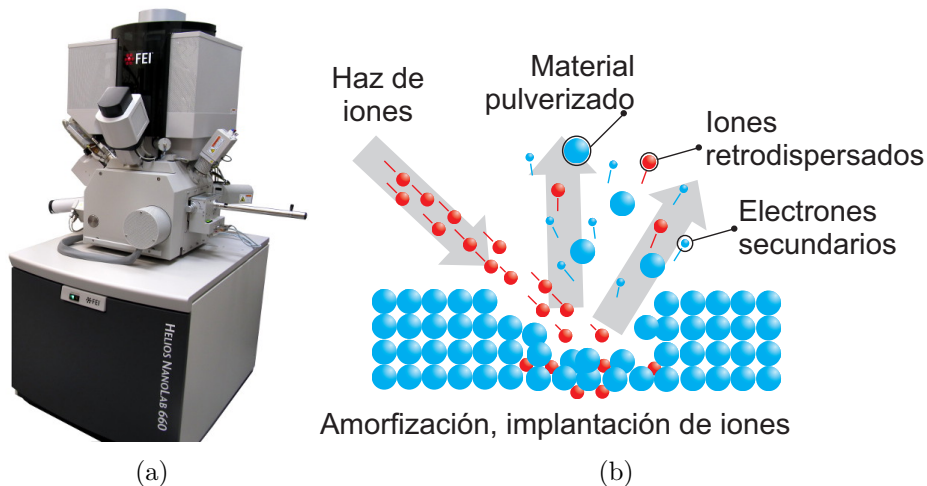


FIGURA 4.15: (a) Equipo Helios Nanolab e (b) Interacción del *ion beam* con la muestra

4.4. Caracterización Magnética

4.4.1. Sistema de Medidas de Propiedades Físicas

El Sistema de Medidas de Propiedades Físicas (*Physical Property Measurement System - PPMS* ©) fabricado por la empresa *Quantum Design* es un equipo de arquitectura abierta, que permite variar temperatura y campo magnético de forma automática y a una rata definida de manera que puede ser usado para una gran variedad de mediciones. El PPMS cuenta con un magneto superconductor de hilo de $NbTi$, enfriado por helio líquido, que puede generar campos de hasta 7 T y puede variar su temperatura de 340 K hasta una temperatura de $1,9\text{ K}$. El sistema es muy flexible permitiendo el uso de módulos externos como el VSM que le permiten hacer medidas de magnetización en función del campo y la temperatura, módulo de susceptibilidad *AC/DC* que permite hacer las medidas respectivas, módulo de capacidad calorífica entre otros permitiendo implementar módulos personalizados por el usuario. En la Fig. 4.16, se observa un corte lateral del equipo PPMS y las partes que lo componen.

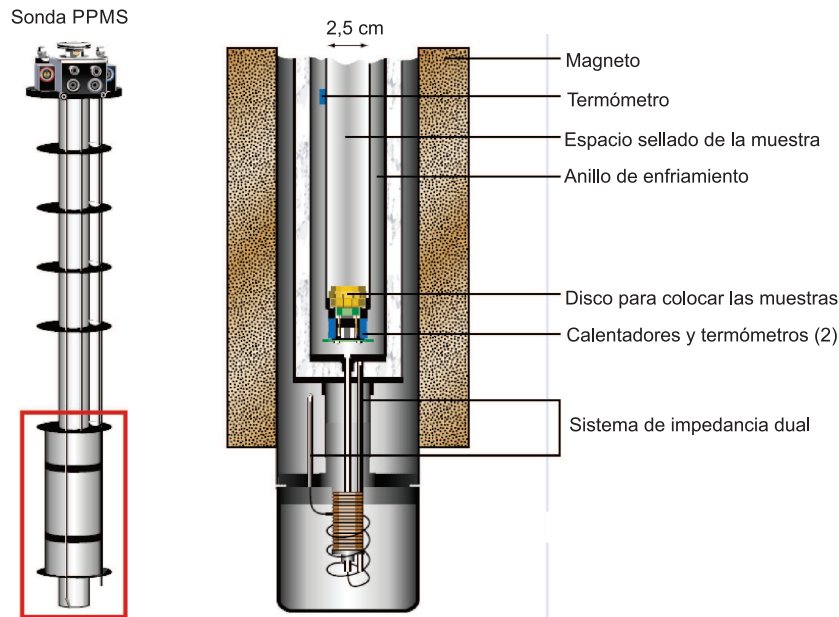


FIGURA 4.16: Corte transversal de un equipo PPMS producido por la *Quantum Design*, en esta figura se observan las partes que constituyen el equipo junto con el sistema de varios termómetros controlan con precisión la temperatura mientras se varia a una rata constante. Imagen tomada del catálogo 1070-002 Rev. A0, de la *Quantum Design*©.

4.4.2. Magnetómetro de Muestra Vibrante

Las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético (M vs H) y de la magnetización en función de

la temperatura. El instrumento de medición más comúnmente usado para la determinación de curvas M vs H (isoterma de histéresis o lazo de histéresis) es el Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM - *Vibrating Sample Magnetometer*) que desde su invención en 1956 [95], se ha convertido en la “técnica más usada” tanto en laboratorios de investigación básica como en ambientes de producción, dada su capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales como función del campo magnético DC externo, la temperatura y el tiempo.

El principio de funcionamiento de un VSM es la Ley Inducción de *Faraday*, la cual nos dice que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y nos brinda información acerca del campo magnético. En síntesis mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán. Un esquema general de un sistema VSM se muestra en la Fig. 4.17. En esta investigación se hizo uso del módulo VSM del equipo PPMS descrito en la sección 4.5.1 donde el campo magnético es generado por un electroimán superconductor.

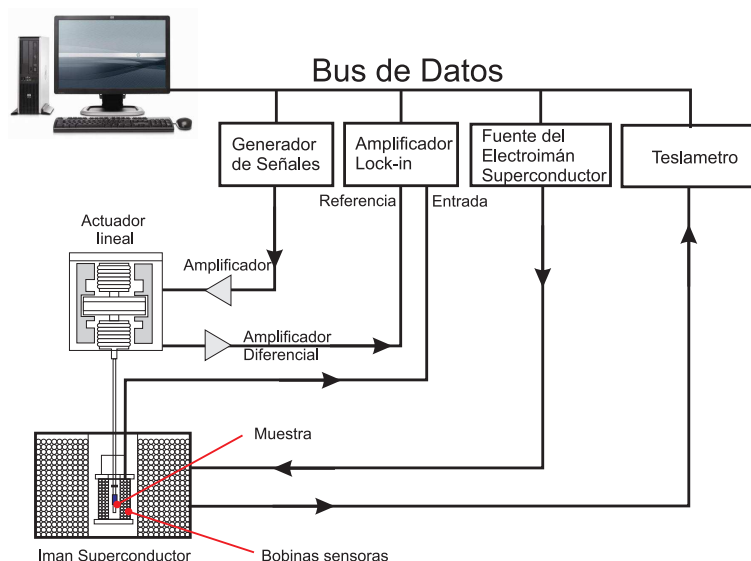


FIGURA 4.17: Esquema Básico del VSM. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán.

Las medidas hechas con el magnetómetro permiten observar la variación de la magnetización en función del campo magnético aplicado y de la temperatura tanto en el material en bloque como en las películas de PCMO2, LCMO7 y las bicapas, permitiendo determinar el carácter FM o AF de la muestra, los resultados correspondientes se discuten en el Capítulo 5.

4.5. Caracterización Morfológica

4.5.1. Microscopia de Sonda de Barrido

El Microscopio de Sonda de Barrido, *Scanning probe microscopy*, es un instrumento clave para el análisis de superficies a escalas micro y nanométricas. Básicamente está constituido por una plataforma y una sonda que efectúa un barrido o escaneo de la superficie de la muestra. El barrido puede hacerse ya sea moviendo la sonda o la plataforma, mediante actuadores de gran precisión. La exploración puede hacerse sobre el plano $x-y$ de la superficie así como en la dirección z , ortogonal al plano, lo que constituye un sistema de tres ejes que nos permite estudiar el relieve o la topografía de las microestructuras superficiales. Según la sonda empleada en la exploración se puede medir propiedades químicas, térmicas, eléctricas o mecánicas, con lo cual se abre una ventana muy amplia de información, que permite estudiar las propiedades de los materiales nanoestructurados. De acuerdo a la sonda y al tipo de exploración el microscopio de sonda de barrido tiene diferentes nombres, tales como microscopía de efecto túnel, microscopio de fuerza atómica, microscopio de fuerza magnética, Microscopía de fuerza lateral, Microscopio de barrido térmico y Microscopía de barrido óptico de campo cercano entre otros.

El microscopio consta de un sistema antivibración que disminuye el ruido proveniente del exterior que puede generar errores en la medición así como posible ruptura de las microsondas de medida.

Generalmente el movimiento entre la sonda y la muestra se realiza con actuadores piezoeléctricos que pueden controlarse muy finamente y a su vez todo el sistema está controlado por un ordenador, lo que garantiza desplazamientos pequeños generando imágenes de resoluciones nanométricas. Una gran ventaja del sistema es que se puede calibrar mediante software, es decir, los pequeños errores que resultan de la no linealidad de los actuadores se cargan en una tabla de corrección y al realizar las mediciones estos errores se ajustan automáticamente. En el presente estudio se usó del microscopio de fuerza atómica, en la modalidad no contacto. A continuación haremos una descripción de las configuraciones referentes a este trabajo.

Microscopio de Fuerza Atómica.

Un avance mayor en los Microscopios de sonda de Barrido ocurrió en 1986 cuando *Binnig* y *Quate* [96] presentaron el microscopio de fuerza atómica, un microscopio de sonda de barrido que hace uso de la fuerza entre átomos en una punta y sobre la superficie de la muestra como medio de obtener información de la topografía superficial en muestras tanto aislantes como conductoras. La punta, de dimensiones microscópicas, es de menos de $100 \text{ \AA}$ de diámetro

y unos pocos nanometros de longitud, y esta acoplada a una barra flexible o cantilever, lo cual permite alcanzar resoluciones extremadamente altas. Esta barra es como una “viga en voladizo” miniaturizada y se dobla cuando la punta hace contacto con la muestra. Las fuerzas entre la punta y la superficie de la muestra producen deflexiones en el soporte las cuales son medidas mientras la punta rastrea la muestra o la muestra es movida debajo de la punta. Un detector sensible a posición mide las deflexiones del soporte. La medida de las deflexiones del soporte, para cada punto de la muestra, permite construir una imagen de la topografía de la misma con ayuda de un procesador de datos. En un comienzo el movimiento del cantilever fue monitoreado con una punta STM. No obstante, esto se reemplazó por palanca-luz, similar a la técnica usada primero por *Schmartz* [97], la cual puede se emplea para medir el movimiento del cantilever. El sistema se esquematiza en la Fig. 4.18(a).

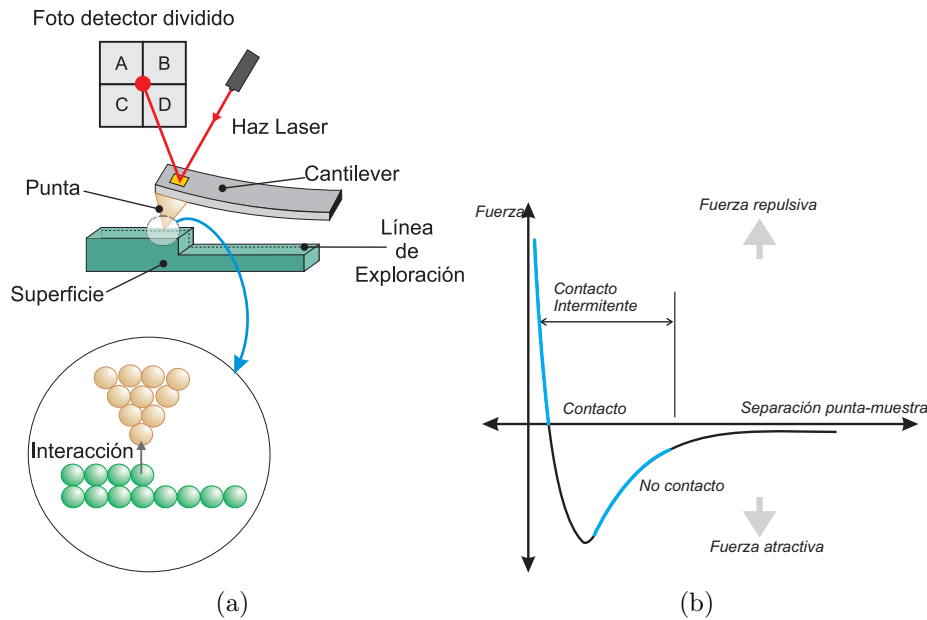


FIGURA 4.18: (a) Sistema de Detección de la Desviación del Rayo luminoso para un AFM Figura y (b) Curva de fuerza interatómica en función de la distancia

Sobre el cantilever actúan varias fuerzas, una de ellas es la fuerza de *Van der Waals* que se presenta entre los átomos de la punta y los de la superficie. Esta fuerza puede ser de carácter atractivo o de repulsivo, dependiendo de la distancia entre los átomos. Es por esto que existen dos modos de medición en este microscopio, que dependen de las fuerzas interatómicas entre la punta y la muestra como se observa en la Fig. 4.18(b) y que están regidas por la energía potencial entre iones o entre átomos con una función de la forma (4.20), donde r es la separación entre las partículas y las C son coeficientes que dependen de la identidad de estas; el primer término describe la interacción repulsiva y el segundo término describe la interacción atractiva entre las partículas.

$$U = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_6}{r^6} \quad (4.20)$$

Cuando la distancia entre la punta y la muestra es de unos pocos ángstroms, la fuerza es repulsiva; en estas condiciones rige el modo contacto. En el modo no contacto, el cantilever está a una distancia del orden de las decenas o centenas de ángstrom de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica es atractiva. En el modo contacto del AFM, conocido como modo repulsivo, la punta del microscopio está sujeta al extremo libre de un soporte con una pequeña constante de elasticidad entre los átomos.

Una vez que el microscopio de fuerza atómica ha detectado la deflexión del soporte puede construir el conjunto de datos topográficos operando de dos maneras diferentes, altura constante y fuerza constante. En el modo altura constante la variación espacial de la deflexión del soporte se usa para generar directamente el conjunto de datos topográficos ya que la altura del escáner es constante durante el barrido. Este modo es frecuentemente usado para tomar imágenes de escala atómica de superficies atómicamente planas, en las cuales la deflexión del cantilever y las variaciones de la fuerza aplicada son pequeñas. El modo altura constante es esencial para tomar imágenes en tiempo real de superficies que cambian, para las cuales es necesario una alta velocidad de rastreo. En el modo fuerza constante la deflexión del soporte puede ser usada como entrada a un circuito de retroalimentación que mueve la punta hacia arriba y hacia abajo, respondiendo a la topografía mientras la deflexión del soporte permanece constante; en este caso la imagen es generada por el movimiento de la punta. Manteniendo la deflexión del soporte constante, la fuerza total aplicada a la muestra es constante; en este modo la velocidad de barrido está limitada por el tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación, pero la fuerza total aplicada es bien controlada [98].

El modo no contacto del microscopio de fuerza atómica es una de las técnicas en las cuales el soporte vibra cerca de la muestra. El modo no contacto usa la detección de la frecuencia de resonancia del soporte como una medida indirecta de la topografía de la muestra. Esta técnica es importante, pues permite analizar la superficie de la muestra sin que la punta entre en contacto con ella. La intensidad de la fuerza total entre la punta y la muestra es muy baja ($\approx 10^{-10}$ N). Los soportes usados en el modo no contacto deben ser más rígidos que los usados en el modo contacto, ya que soportes más suaves pueden entrar en contacto con la superficie estudiada. Los valores bajos de la fuerza aplicada y la rigidez del soporte hacen la señal de medida muy pequeña y por tanto muy difícil de medir [98].

El cantiléver como cualquier soporte tiene una frecuencia de resonancia propia, la cual depende de sus dimensiones y del material del cual está hecho. Como puede verse en la Fig. 4.18 el gradiente de la fuerza varía con la separación punta-muestra. Los cambios en el gradiente de la fuerza reflejan un cambio en la topografía de la muestra. El soporte en vibración responde a los

cambios en el gradiente de la fuerza, que son grandes en el modo no contacto, y la respuesta es apreciable si el soporte se encuentra vibrando con su frecuencia de resonancia.

La Fig. 4.19 muestra la curva típica de respuesta para un soporte, si la curva se desplaza hacia la izquierda, la amplitud de vibración del soporte varía dependiendo de la frecuencia de oscilación.

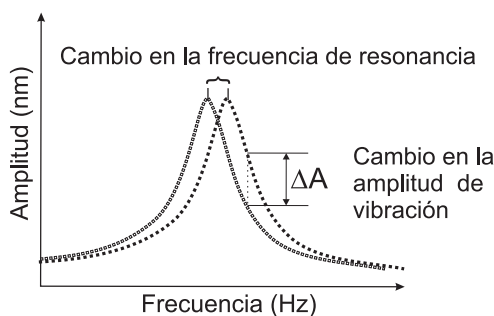


FIGURA 4.19: Corrimiento de la Frecuencia de Resonancia en un Soporte en modo no contacto.

La medición de la desviación de la amplitud, asociada con la desviación en la frecuencia, es usada para detectar cambios en la frecuencia de resonancia del soporte. Para detectar una modulación de la amplitud, el soporte se hace vibrar a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia y se registran cambios en esta amplitud. En el modo no contacto del AFM se selecciona una frecuencia de vibración del soporte cercana a la frecuencia de resonancia, pero mucho mayor que la frecuencia del oscilador libre, tal que la amplitud de vibración disminuya considerablemente cuando el soporte este muy cerca de la muestra. Los cambios en la amplitud reflejan los cambios del gradiente de la fuerza que actúa sobre el soporte, y a su vez refleja los cambios de la distancia punta-muestra.

4.5.2. Microscopia electrónica de Barrido

Un microscopio de electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra barriendo la superficie con un haz enfocado de electrones. Los electrones interactúan con los electrones de la muestra produciendo varias señales que pueden ser detectadas y que contienen información acerca de la topografía superficial de la muestra y de su composición.

El haz de electrones generalmente escanea en un patrón de exploración de trama, y la posición del haz se combina con la señal detectada para producir una imagen. Con los equipos SEM disponibles actualmente se tienen una resolución menor que 1 nm. En los microscopios disponibles en la Universidad

del Valle se pueden observar en alto y bajo vacío, por el principio de operación del microscopio no se pueden hacer medidas en muestras húmedas. En la Fig. 4.20(a), se observan las diferentes interacciones entre los electrones y el átomo y las posibles emisiones que pueden generarse en el átomo como respuesta a esta interacción.

Los tipos de señales producidos por la interacción de los electrones con la materia son electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, luz (catodoluminiscencia), electrones transmitidos, ver Fig. 4.20(b). Detectores de electrones secundarios hacen parte de los sensores estándar del SEM aunque no es usual que una máquina tenga detectores para todas las señales posibles. La señal es el resultado de las interacciones del haz de electrones con átomos en o cerca de la superficie de la muestra. En el modo de detección más común o estándar, la imagen se construye con la información de los electrones secundarios (SEI), el SEM puede producir imágenes de muy alta resolución de la superficie de la muestra, que revela detalles de menos de 1 nm de tamaño. Debido a que el haz de electrones es muy estrecho, micrografías SEM tienen una gran profundidad de campo produciendo una apariencia tridimensional característica útil para la comprensión de la estructura de la superficie de una muestra. Una amplia gama de aumentos es posible, a partir de alrededor de 10 veces (aproximadamente equivalente a la de una lupa de mano de gran alcance) a más de 500000 veces, alrededor de 250 veces el límite de ampliación de los mejores microscopios de luz.

Electrones retrodispersados (EEB) son electrones del haz que se reflejan a partir de la muestra por dispersión elástica. EEB se utilizan a menudo en SEM analítico junto con los espectros de rayos X característicos, debido a la intensidad de la señal de la EEB está fuertemente relacionada con el número atómico (Z) de la muestra. Imágenes EEB pueden proporcionar información sobre la distribución de los distintos elementos de la muestra. Rayos X característicos se emiten cuando el haz de electrones arranca un electrón de una capa interior de la muestra, haciendo que un electrón de alta energía llene la capa liberándose energía. Estos rayos X característicos se utilizan para identificar la composición y medir la abundancia de elementos en la muestra.

4.6. Caracterización Química

4.6.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva

Espectroscopía de Energía Dispersiva de rayos X (EDS, EDX o XEDS) es una técnica analítica usada para análisis elemental o caracterización química de muestras. Se basa en el estudio de la interacción de un haz de rayos X y la muestra. Su capacidad de caracterización se debe en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un único conjunto de picos en su espectro de rayos-X. Para estimular

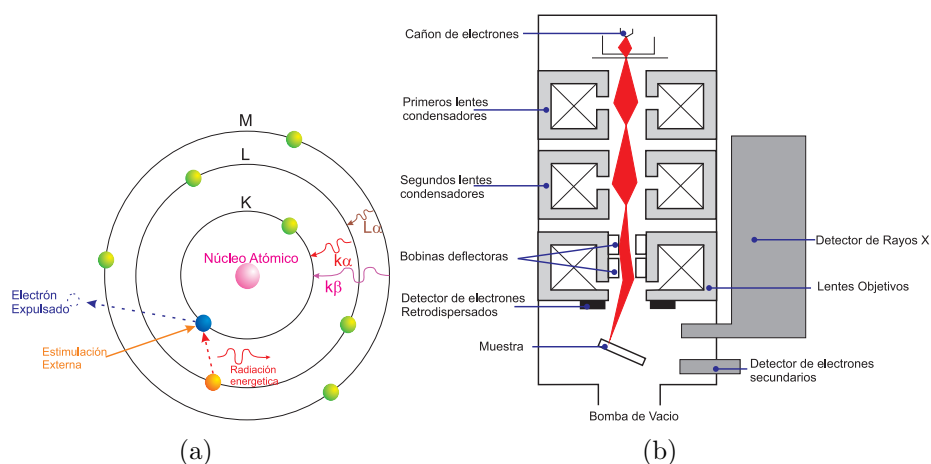


FIGURA 4.20: (a) Interacción de los rayos X y la materia y (b) Esquema básico de un microscopio electrónico de barrido

la emisión de rayos X característico de una muestra, un haz de partículas cargadas de alta-energía, tales como electrones o protones, o un haz de rayos-X, se enfoca en la muestra que está siendo estudiada. En reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones del estado fundamental (o no excitado) en niveles discretos de energía o cáscaras de electrones unidos al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón en una capa interna, expulsándolo de la cáscara, formando un hueco donde estaba el electrón. Un electrón desde una capa externa, con mayor energía, llena el agujero, y la diferencia de energía entre la capa de mayor energía y la capa de energía más baja puede ser liberada en forma de un fotón de rayos X. El número y la energía de los rayos X emitidos desde una muestra pueden ser medidos por un espectrómetro de energía dispersiva. A medida que la energía de los rayos X son característicos de la diferencia de energía entre las dos capas, y de la estructura atómica del elemento del que fueron emitidos, esto permite determinar la composición elemental de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido se utiliza para muestras relativamente gruesas (en comparación con el Microscopio de Transmisión), por lo que normalmente el haz de electrones va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de interacción que, va a depender del tamaño y aceleración del haz electrónico y de la composición atómica de la muestra, ver Fig. 4.21.

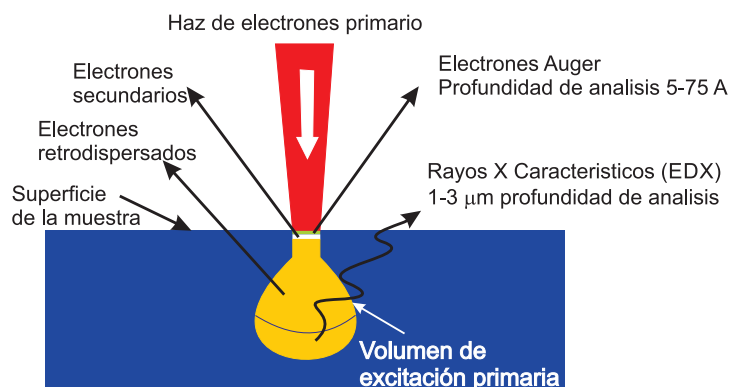


FIGURA 4.21: Representación del volumen de análisis creado por la interacción entre un haz de electrones y la muestra (Fluorescencia de rayos X, electrones Auger, electrones secundarios y electrones retrodispersados)

Al utilizar un haz electrónico de baja potencia, el SEM no puede excitar las líneas K de los elementos con mayor número atómico, teniendo que recurrir a las líneas L y M antes que el TEM. Esto es una pequeña desventaja para el análisis cuantitativo en el SEM, ya que los modelos experimentales de cálculo para las líneas L y M no son tan precisos como los de las líneas K . Por otra parte, al ser menos agresivo con la muestra, permite analizar materiales sensibles que serían rápidamente degradados en el TEM. La otra gran ventaja del SEM es que la muestra no requiere una preparación compleja como si es necesaria en el TEM (para análisis cualitativo), y si la muestra es lo suficientemente pequeña para entrar en la cámara de vacío, se puede realizar el análisis sin necesidad de alterar su estado físico en forma alguna. Un sistema EDS está compuesto por cuatro componentes principales la fuente de excitación (haz de electrones o haz de rayos X), el detector de rayos X, un procesador de impulsos y un analizador. La excitación por haz de electrones se utiliza en microscopios electrónicos, microscopios electrónicos de barrido (SEM) y microscopios electrónicos de barrido de transmisión (STEM). La excitación del haz de rayos X se utiliza en espectrómetros de fluorescencia de rayos X (XRF). Un detector se utiliza para convertir la energía de rayos X en señales de tensión; esta información se envía a un procesador de pulso, que mide las señales y los pasa a un analizador para la visualización y el análisis de datos. El detector más común ahora es Silicio Litio, $Si(Li)$, el cual es un detector operado a temperaturas criogénicas con nitrógeno líquido, sin embargo, nuevos sistemas a menudo están equipados con detectores de deriva de silicio (SDD) con sistemas de refrigeración Peltier.

Capítulo 5

Resultados y Análisis

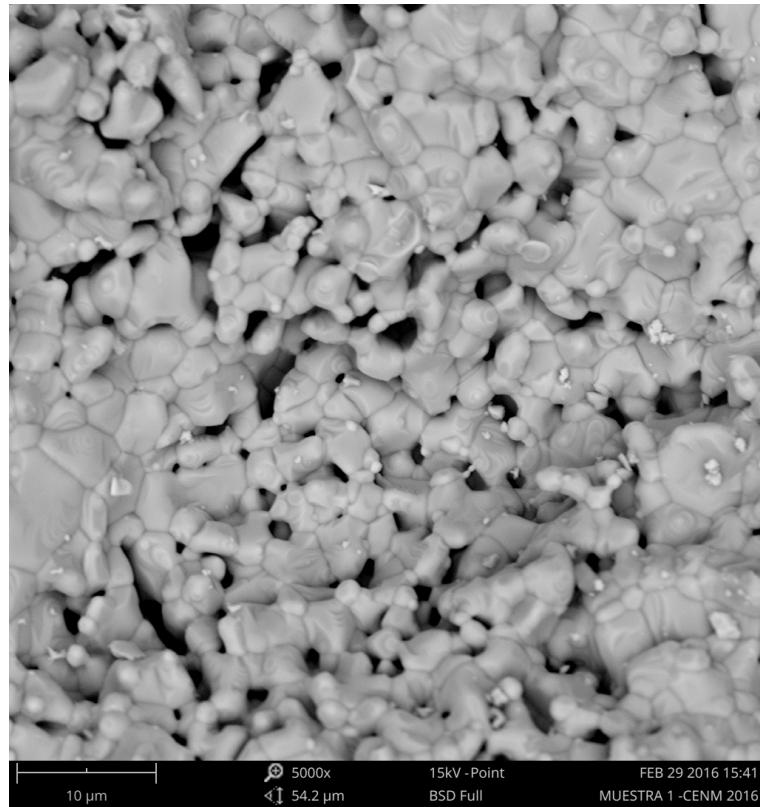
5.1. Estudio de las manganitas en bloque

Pastillas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ fueron analizadas mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDX) con el fin de determinar la composición química superficial, usando el microscopio electrónico descrito en el Capítulo 4. Se analizaron 5 áreas diferentes sobre la superficie y se promediaron las medidas de composición obteniendo los resultados consignados en la Tabla 5.1. Al determinar los valores relativos a la suma de porcentajes del Ca y Pr evidencia que para el Pr muestra 79.8 % y 21.0 % en peso con un error de 0.1 en ambos casos. En la Fig. 5.16(a), se presenta la imagen SEM del material en bloque, observando la formación de la superficie sinterizada, una superficie granular con una porosidad de 20 %, determinado mediante el algoritmo de determinación de límites de zonas claras y oscuras (*threshold*) implementado para tal fin en el software *ImageJ*¹. En la imagen se observa el efecto térmico sobre la superficie con fracturas superficiales generadas por el proceso térmico de sinterizado. El material en bloque es duro y no presenta desprendimiento analizado mediante fricción superficial. En la Fig. 5.16(b) se observa el espectro EDX tomado en la superficie del material en bloque para una de las áreas estudiadas, aquí se puede observar los picos característicos de los materiales que componen el material sinterizado. Los valores de la estequiometría establecida en el blanco determinada por EDX se muestran en la Tabla 5.1.

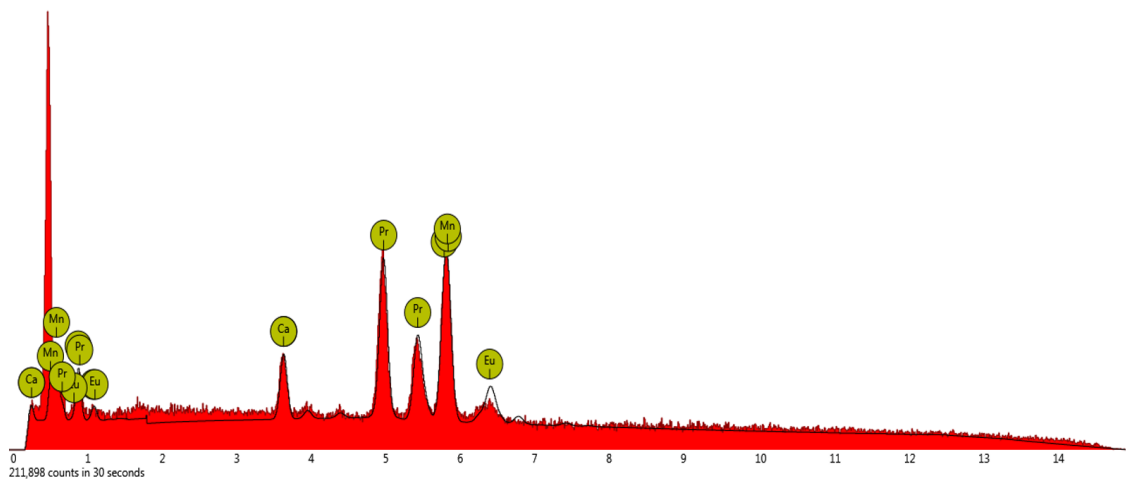
TABLA 5.1: Porcentajes de elementos obtenidos del análisis superficial por EDX

Elemento	%W	Error	%W _{rel}	Error
O	66.4	0.6	-	-
Mn	16.8	0.6	-	-
Pr	13.4	0.6	79.8	0.1
Ca	3.4	1.3	20.2	0.1

¹ImageJ es un programa desarrollado por Wayne Rasband (wayne@codon.nih.gov), en el Research Services Branch, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA.



(a)



(b)

FIGURA 5.1: (a) Imagen SEM y (b) Espectro de EDX tomado para un área de estudio de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$

El análisis estructural se hizo mediante difracción de rayos X, bajo la configuración Bragg-Brentano. Se obtuvo el difractograma correspondiente a un material policristalino en el que se observan los picos característicos de la fase estructural correspondiente a $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ comparados con los picos correspondientes a la estructura calculados a partir del *Crystallographic Information File* referencia 413980-ICSD mediante el software VESTA², el difractograma indexado puede verse en la Fig. 5.2.

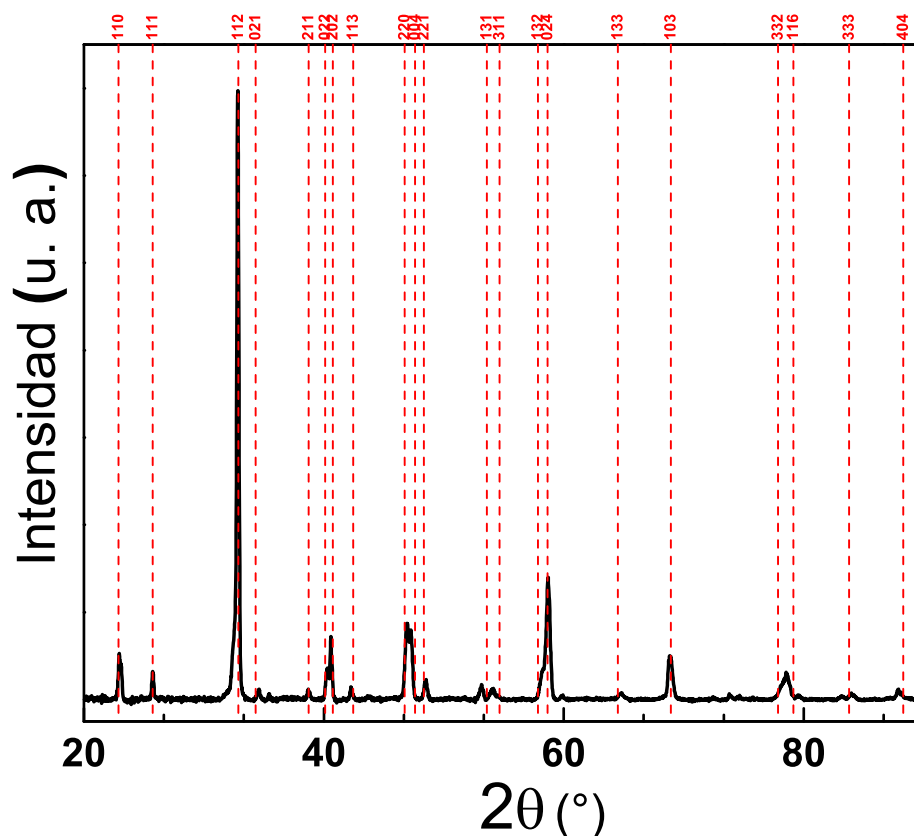


FIGURA 5.2: Patrón de difracción de rayos X para $Pr_{0.2}Ca_{0.8}MnO_3$

Mediante refinamiento Rietveld se determinaron los parámetros estructurales usando el software GSAS [105]. La calidad del análisis se respalda en un $\chi^2 = 2.394$ y $r = 0.1341$. La estructura cristalina determinada es la correspondiente a una estructura perovskita pseudocúbica, con un grupo espacial P_{bnm} y un número de grupo espacial 62. Los parámetros de red calculados son $a = 5.4403 \pm 0.0004\text{\AA}$, $b = 5.5047 \pm 0.0003\text{\AA}$, $c = 7.6882 \pm 0.0004\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, la estructura cristalina es representada mediante un modelo tridimensional de la misma ajustado a los parámetros obtenidos en la

²National Museum of Nature and Science, 4-1-1, Amakubo, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0005, Japan

fig. 5.3. El volumen de la celda cristalina determinado para este sistema es $V = 230.25 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$. Con los parámetros del refinamiento se determinó el tamaño de cristalito encontrado para el material en bloque $\phi_{\perp} = 508.3 \text{ \AA}$ con forma de granos de arroz.

Los parámetros de red obtenidos corresponden a la estructura ortorómbica, para este caso, esta estructura se puede ajustar a una estructura cubica (pseudocubica) debido a las simetrías del sistema, los parámetros de red correspondientes serán: $a' = a/\sqrt{2} = 3.847 \pm 0.0004 \text{ \AA}$, $b' = b/\sqrt{2} = 3.892 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ y $c' = c/2 = 3.8441 \pm 0.0004 \text{ \AA}$, estos son los valores usualmente reportados para esta manganita [89]. El volumen correspondiente a esta estructura es $V = 57.56 \pm 0.03 \text{ \AA}^3$.

Por lo tanto, el proceso de sinterización descrito en el capítulo 4 permite obtener un material policristalino que presentan los picos correspondientes a la fase requerida.

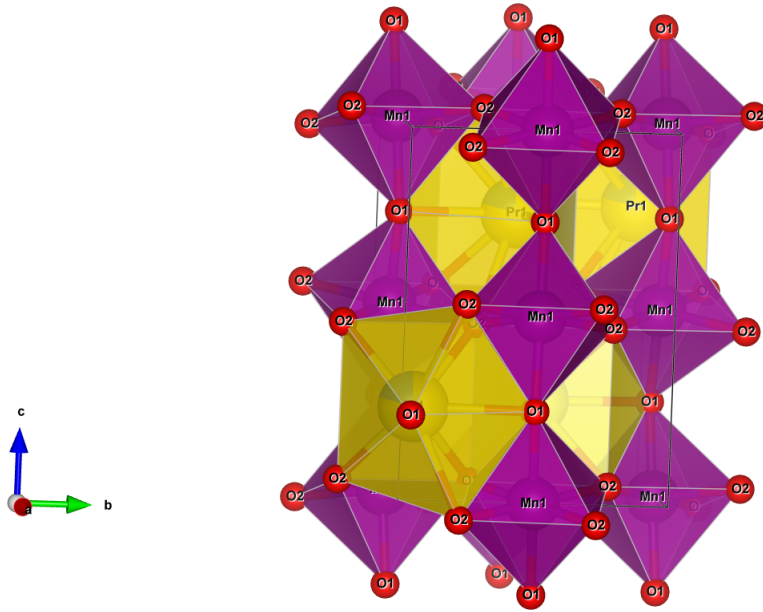


FIGURA 5.3: Estructura cristalina del $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$, con grupo espacial P_{bnm} y número de grupo espacial 62. Imagen generada con el software VESTA

Para determinar fenómenos de transporte, se realizó una medida preliminar de la resistencia eléctrica, obteniendo un valor de $\sim 220 \Omega$. Se realizaron medidas de transporte para estudiar el comportamiento del material a bajas temperaturas mediante un sistema de Medidas de Propiedades Físicas, este equipo permite hacer medidas de propiedades magnéticas y de transporte tanto eléctrico como térmico, aplicando un campo máximo de 7 T y variando temperatura desde 2 hasta 400 K . En la Fig. 5.4 se presenta una gráfica de la

variación de resistencia eléctrica en función de la temperatura a campo aplicado cero y con un campo aplicado de 6 T. En dicho gráfico se observa que el campo magnético genera un corrimiento en la curva de aproximadamente un 20% del valor sin campo. Esta variación en la T_C está asociada a anclajes de dominios magnéticos que son los responsables de los portadores de carga asociados a la respuesta eléctrica del material. En estas curvas no se aprecia una transición de fase metal aislante a campos hasta 6 T, lo cual esta de acuerdo a lo reportado en la literatura [15].

El sistema estudiado se caracterizó magnéticamente mediante medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado a temperaturas de 10, 150 y 300 K usando el PPMS, ver Capítulo 4, con un campo aplicado de 1 T. Se observo un comportamiento correspondiente a un material paramagnético a 150 y 300 K, y un comportamiento ferromagnético a 10 K, como se observa en Fig. 5.36(a). Este resultado está de acuerdo con lo predicho por el diagrama de fase magnético publicado en la literatura respecto a la variación del porcentaje de *Ca* como dopante donde observando que a valores de $x = 0.2$ se tiene un comportamiento de aislante ferromagnético por debajo de 130 K y paramagnético aislante por encima de este valor.

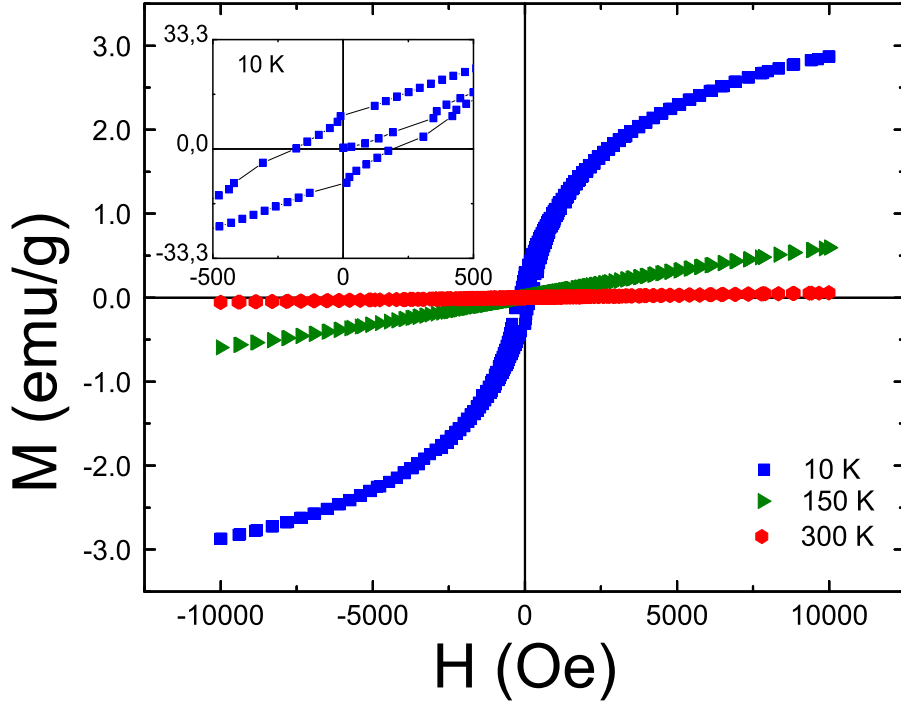
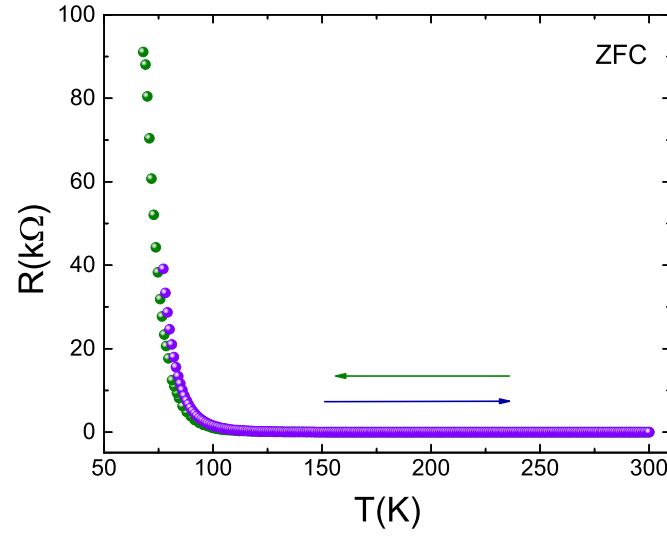
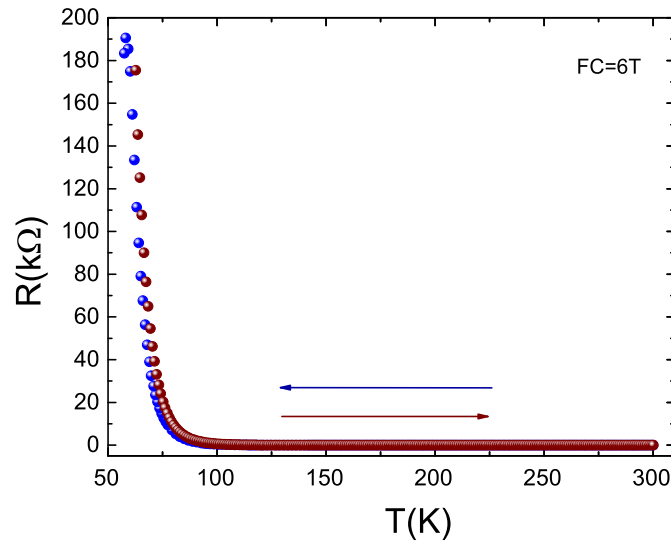


FIGURA 5.5: Variación de la magnetización (M) con el campo magnético (H) para material en bloque de PCMO y (b) Detalle de la curva de M vs H para 10K

Para la muestra medida a 10 K se tiene un campo coercitivo de $\sim 185 \text{ Oe}$ obteniendo un material magnético suave a esta temperatura, ver fig. 5.36(b).



(a)



(b)

FIGURA 5.4: Curvas de Resistencia en función de la temperatura del PCMO2 en bloque a ZFC (a) y a 6 T (b) de campo magnético aplicado del PCMO2 en bloque

La temperatura de Curie se estimó mediante el método de D. Rubi *et al* como se muestra en la Fig. 5.6, donde se observa que la Temperatura de Curie asociada es de $164 \pm 1 K$ [90].

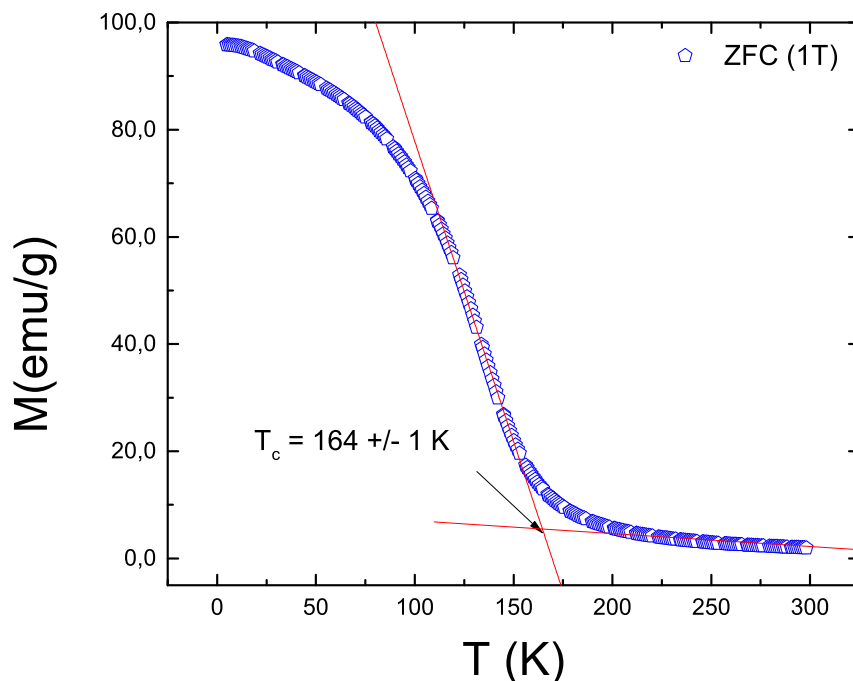


FIGURA 5.6: Magnetización en función de la temperatura para la muestra de PCMO2 enfriada sin campo magnético aplicado y con un campo de medida de $1T$. Aquí se muestra la técnica para determinar la temperatura de Curie planteada por V. Rubi *et al* [90]

En la Fig. 5.7 se presentan las curvas de magnetización en función de la temperatura sin y con campo magnético aplicado de $50mT$, $200mT$ y $1T$, para una muestra en bloque de PCMO2. Se observa un aumento en la magnetización a bajas temperaturas dependiente del campo aplicado para la medición. Esto implica que los a mayor campo aplicado se tiene una mayor respuesta de los dominios orientados en la muestra a baja temperatura, además se observa que la temperatura de Curie aumenta con el campo aplicado, ver Fig. 5.8, se observa una transición que puede cambiar con el campo aplicado lo que esperaba de acuerdo a los diagramas de fase para el PCMO y su respuesta con el campo magnético aplicado. eso es debido a que campos más intensos proporcionan energía suficiente para vencer la inercia térmica del sistema orientando más dominios del material.

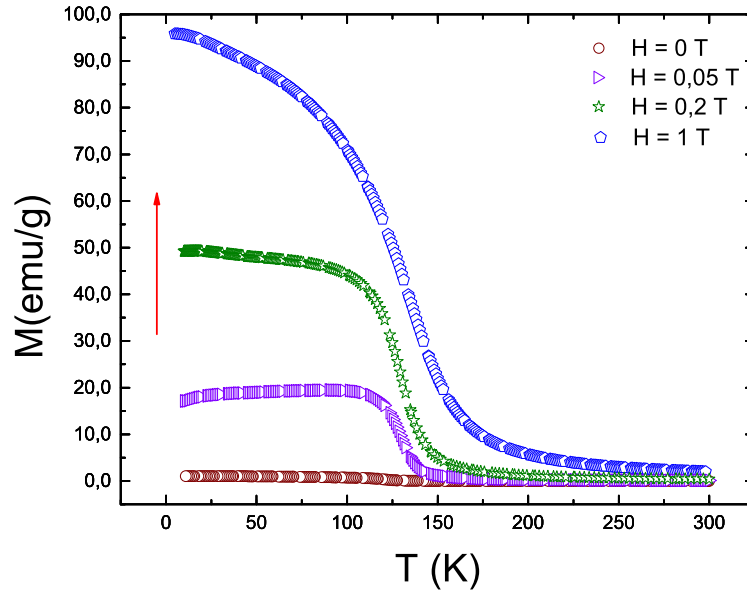


FIGURA 5.7: Dependencia de la magnetización con la temperatura para PCMO2 medidas enfriando sin aplicar campo magnético (ZFC).

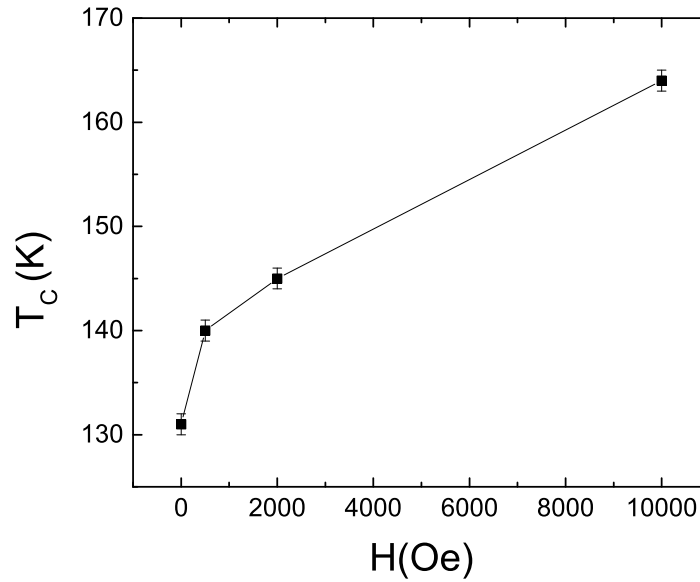


FIGURA 5.8: Variación de la T_C con el campo aplicado.

En la Fig. 5.9, podemos observar medidas realizadas con campo 0.2 T y 0.05 T comparadas con las correspondientes medidas sin campo magnético aplicado mientras se enfría el sistema y observamos breves corrimientos entre las curvas con una variación menor a 10° en la T_C determinada para cada

caso. Hay una leve respuesta a la aplicación del campo mientras se enfría el sistema debido a su baja respuesta magnética propia de la estructura de esta manganita de praseodimio, cuyo diagrama de fase y estudios previos, implican que cambios en su comportamiento magnético se presentan bajo la presencia de campos magnéticos muy intensos.

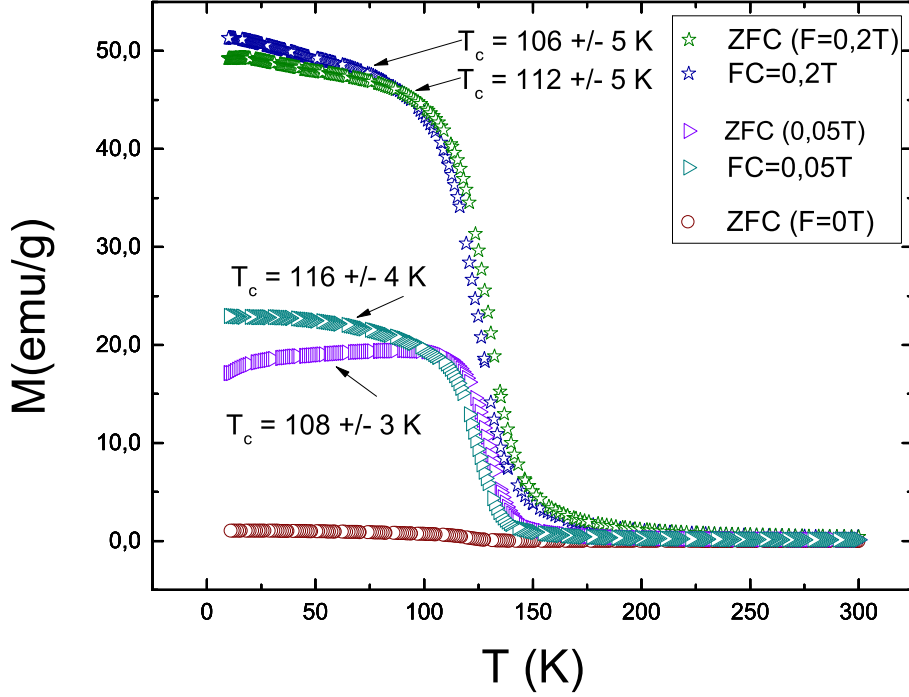


FIGURA 5.9: Dependencia de la magnetización con la temperatura para PCMO2.

Se observa que a bajas temperaturas el sistema presenta una mayor magnetización al ser sometido a campos magnéticos más altos, este comportamiento está de acuerdo con el comportamiento reportado en la literatura para el material en bloque [32].

Se fabricaron pastillas de $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ mediante el proceso de reacción de estado sólido especificada en el capítulo 4. Las pastillas obtenidas que fueron caracterizadas estructuralmente mediante difracción de rayos X el difractograma correspondiente fue obtenido usando la configuración Bragg Brentano con el difractograma que se muestra en la Fig. 5.10 donde se observan los picos indexados presentes en la muestra. El difractograma fue procesado mediante refinamiento rietveld, obteniendo los parámetros de red correspondientes $a = 5.387832 \pm 0.000369 \text{ \AA}$, $b = 7.611077 \pm 0.000516 \text{ \AA}$ y $c = 5.400160 \pm 0.000676 \text{ \AA}$, los valores de los ángulos correspondientes corresponden a $\alpha = \beta = \gamma = 90.000^\circ$. Los parámetros de red obtenidos corresponden a la estructura cristalina del LCMO7 con un volumen de la celda unidad de

$221.446 \pm \text{\AA}^3$. La estructura obtenida es de tipo P_{nma} , con numero espacial 62 tal y como se muestra en la Fig. 5.11.

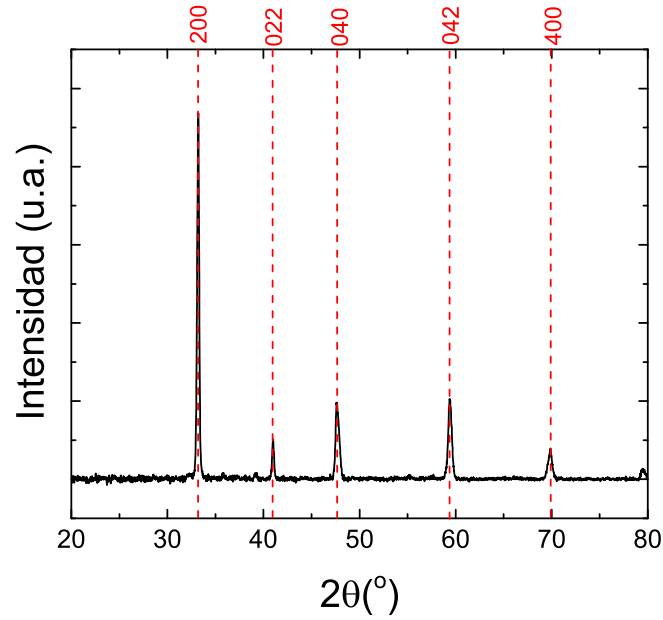


FIGURA 5.10: Patron de difracción de rayos X para una muestra en bloque del sisistema $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$

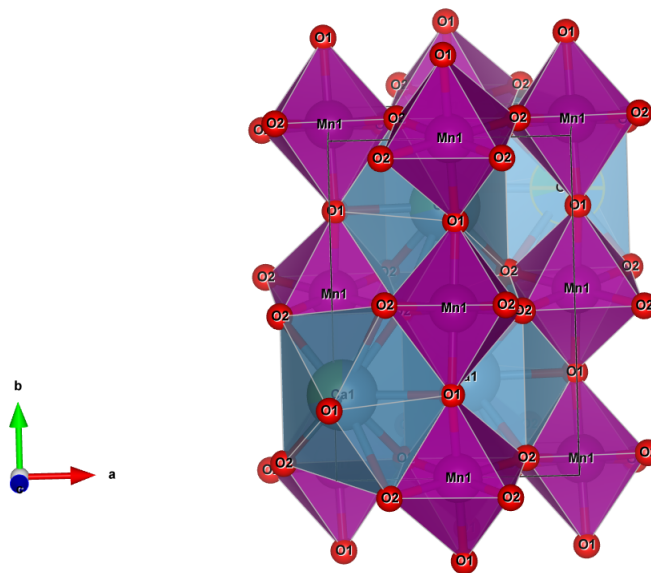


FIGURA 5.11: Estructura cristalina del $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$, con grupo espacial P_{nma} y número de grupo espacial 62. Imagen generada con el software VESTA

5.2. Estudio de películas delgadas de manganitas

5.2.1. Películas delgadas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$

El análisis estructural de las películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ se realizó mediante patrones de difracción de rayos X, en la configuración de incidencia rasante con un ángulo $\alpha = 1^\circ$. En la Fig. 5.12 se muestran los difractogramas obtenidos, para tres muestras de diferentes espesores comparados con el difractograma del material en bloque. Los difractogramas se ajustaron teniendo en cuenta la desviación generada por la geometría de la medida, restando al ángulo 2θ el valor de α [94]. Se puede observar que las películas en general crecen con orientación preferencial en la dirección del sustrato de $SrTiO_3(100)$. El pico característico del sustrato se encuentra en 40.041° y los picos predominantes (dirección preferencial) en los difractogramas de las películas se encuentran cercanos a dicho pico de difracción, lo que implica que las películas crecen siguiendo la dirección marcada por el sustrato. Se observa que los picos de las películas se mueven hacia la derecha a medida que el espesor de las mismas aumenta esto implica que el sistema está creciendo en forma estresada pasando de un estado de estrés tensil a un estado compresivo, lo que implica que la red cristalina se comprime para ajustarse al sustrato pero en películas más gruesas las celdas alejadas de la interfaz se relajan tendiendo a un parámetro de red un poco más pequeño que el del sustrato. Esto se confirma con el cambio del volumen cristalino que decrece a medida que aumenta el espesor de las películas, ver fig. 5.13 4 (a). Los parámetros de red se calcularon usando la ley de *Bragg*, observándose, principalmente, una variación en el parámetro de c el cual decrece con el espesor a valores cercanos al esperado en el material en bloque, ver Fig. 5.13(b).

Se realizó un proceso de recocido in situ a películas crecidas con $t_d = 2 h$ a una temperatura de $T_A = 830^\circ C$, para este caso se tomaron las condiciones de depósito asumidas para el primer conjunto de muestras ($T_d = 830^\circ C$). Los tiempos de recocido (t_A) fueron 120, 240 y 360 *min*. Para determinar el efecto sobre la estructura cristalina se realizó un estudio de difracción de rayos X, con los resultados que se muestran en la Fig. 5.14.

Se calcularon los parámetros de red obteniendo valores por encima del valor de los parámetros del material en bloque, con un 5 % mayor para el parámetro c , que es el único que puede ser calculado debido a la información disponible por el difractograma del material altamente orientado. Esto infiere que hay procesos de estrés estructural persistentes en la estructura del material aún con el proceso de recocido aplicado, ver Fig. 5.15(a). El cambio en el parámetro c se puede correlacionar con los resultados de EDS, en los cuales la estequiometría se ajusta más a la esperada en el PCMO en forma de pastilla usado para el depósito, una vez el proceso de recocido es aplicado una explicación de estos resultados se retomara en la sección siguiente. El cambio en el parámetro c , puede asociarse al cambio de volumen de la celda lo que indica que proba-

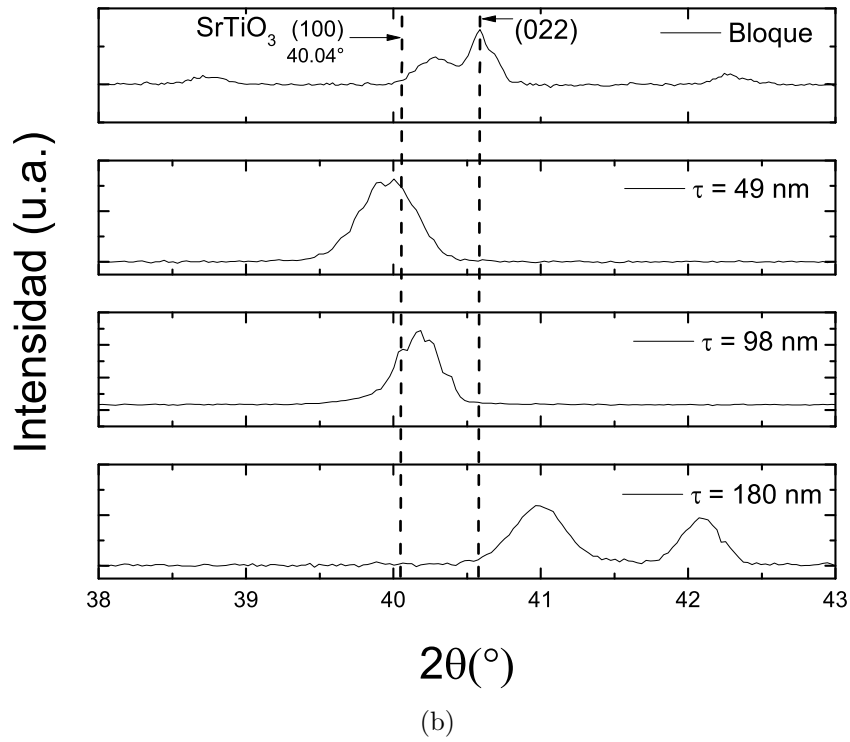
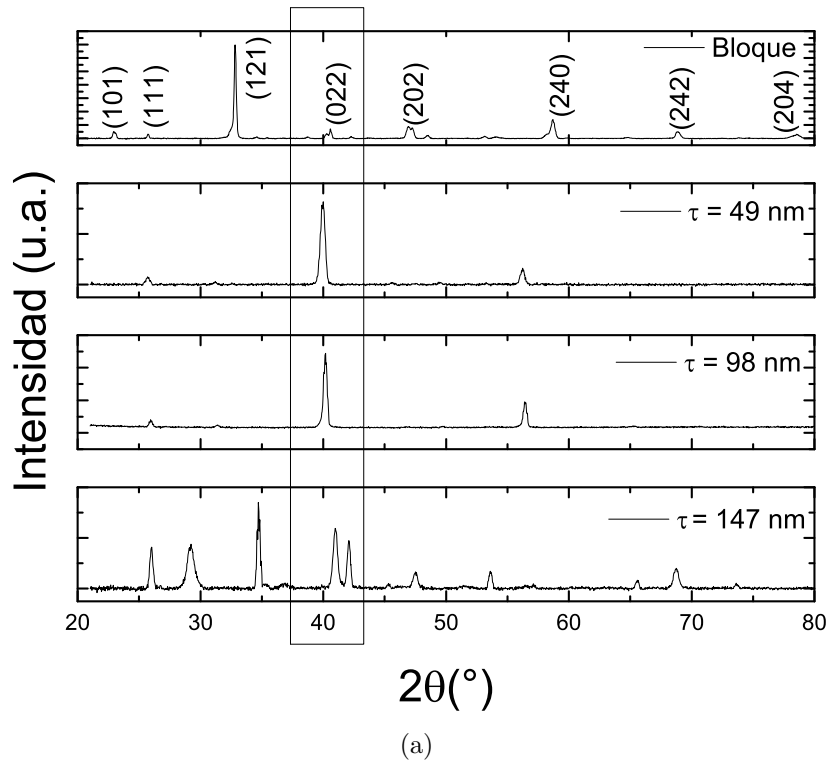
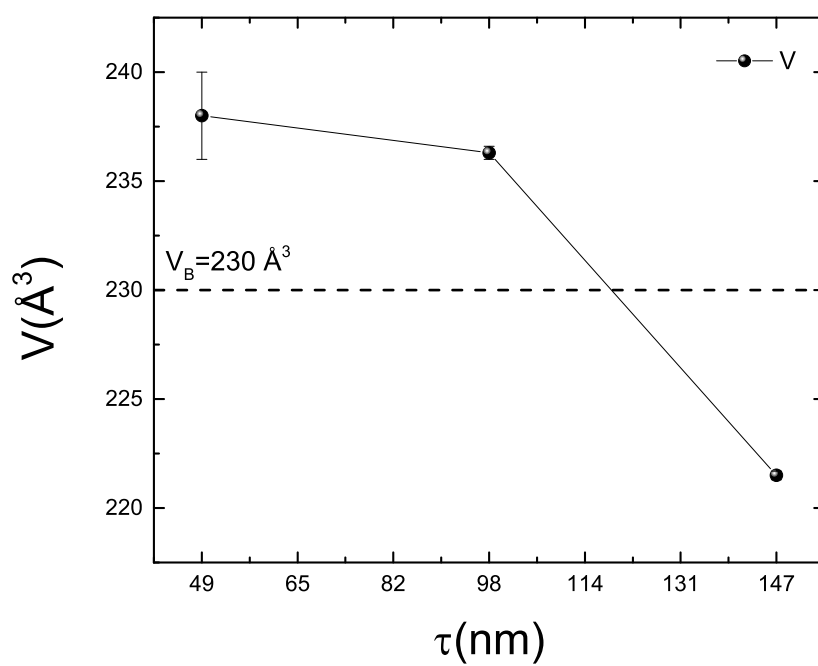
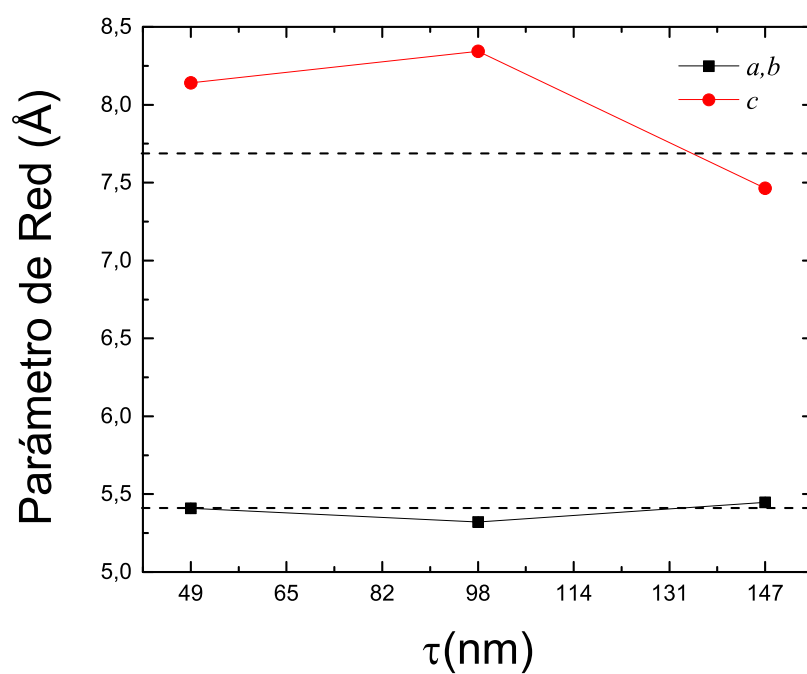


FIGURA 5.12: Difractograma de rayos X de películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ obtenidas por incidencia rasante (a) Detalle del difractograma alrededor de $2\theta = 40^\circ$ (b)



(a)



(b)

FIGURA 5.13: (a) Dependencia con el espesor del volumen de celda cristalina unitaria y (b) los parámetros de red.

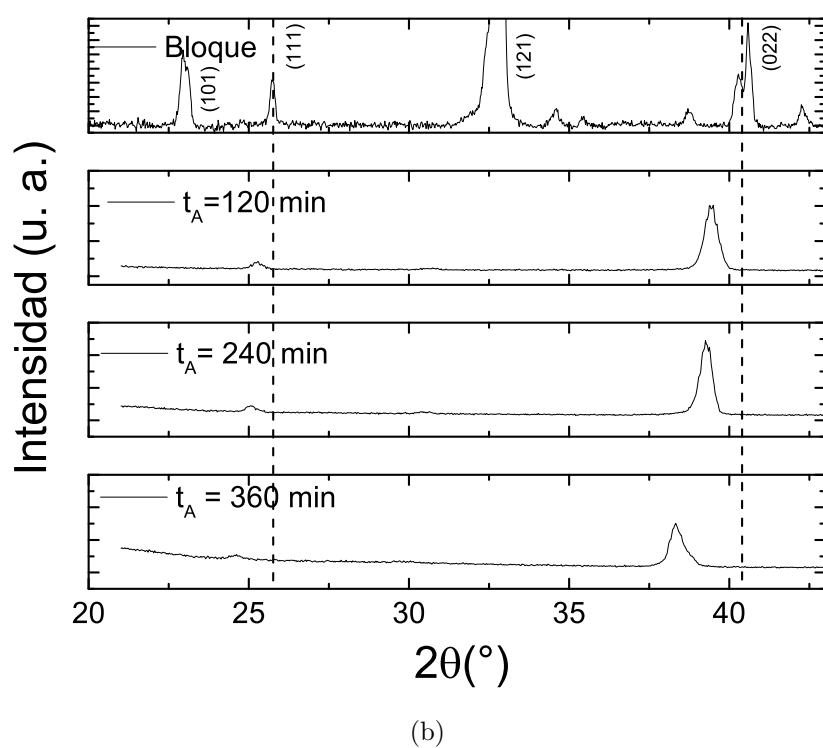
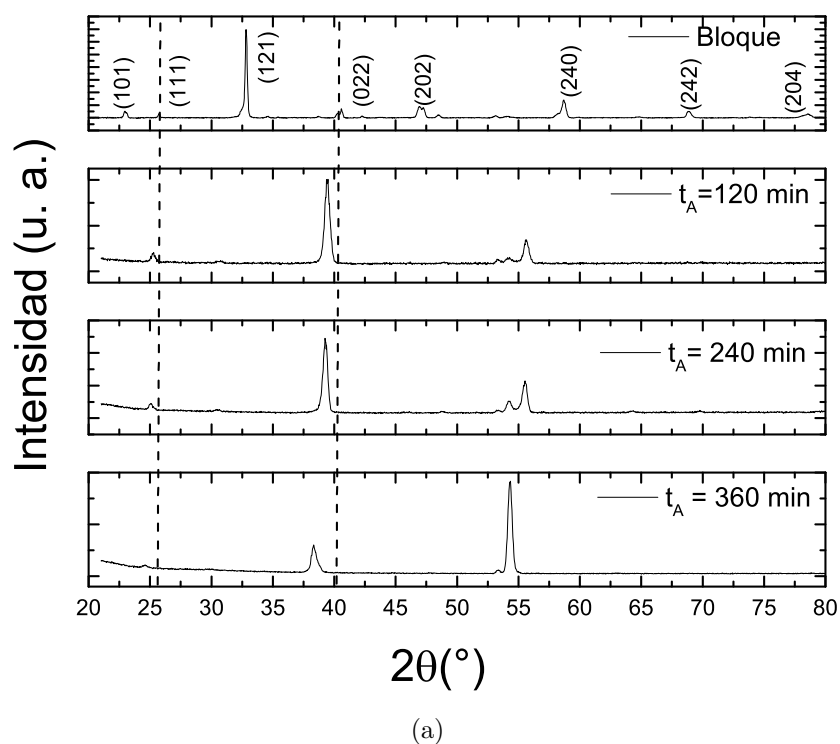


FIGURA 5.14: Difractograma de rayos X de películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ a diferentes tiempos de recocido

blemente hay una transición de fase asociada al tratamiento térmico debido a la recombinación de los átomos persistentes en la película, ver Fig. 5.15(b). a la vez que el proceso de recocido actúa sobre la película con la inserción de oxígeno en la red generando estrés de tipo tensil en la estructura cristalina, es por eso que en la Fig 5.14(b) se observa un corrimiento del pico de la película hacia la izquierda.

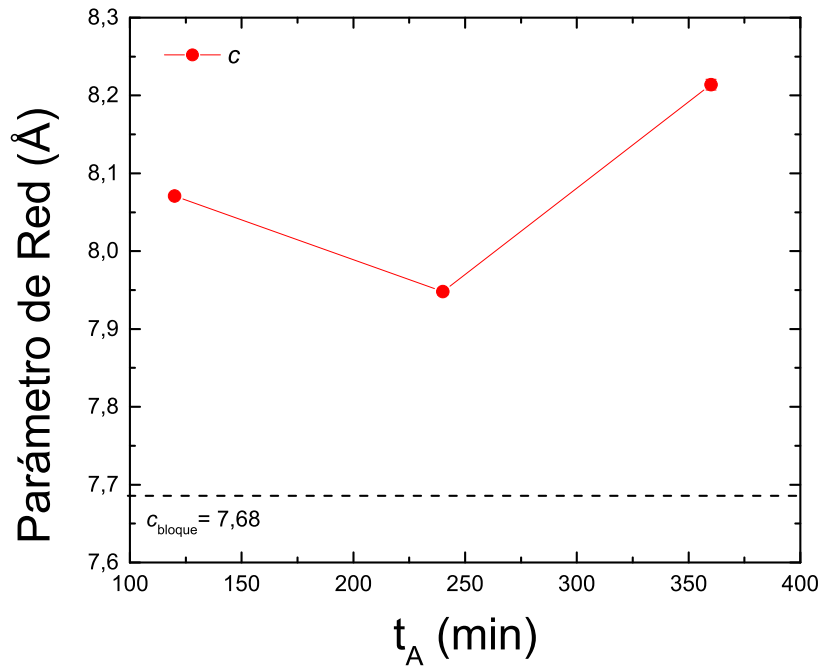
Se realizó análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDX) sobre las películas delgadas crecidas para determinar la composición química superficial analizando 5 áreas diferentes sobre la superficie, promediando las medidas de composición.

Se realizó exploración de las superficies de las películas delgadas sin recocido y después de aplicar el procesos de recocido con los resultados mostrados en la Fig. 5.16, donde podemos apreciar un cambio de morfología cuando se aplica el proceso de recocido con el surgimiento de pequeños aglomerados que pueden verse en la Fig. 5.16(a) y (c). Para la muestra sin recocido los elementos identificados son los esperados para la estructura formada pero en proporciones que no se ajustan a la estequiometría del blanco usado, con un porcentaje promedio en peso de $93\% \pm 1\%$ para *Pr* y un porcentaje promedio $7\% \pm 2\%$ para *Ca*, el resultado de análisis composicional se puede consultar en la Fig. 5.16(b) y (d). Una vez aplicado el recocido se tiene un ajuste en los porcentajes determinados más acorde con la estequiometría del blanco usado, se tiene entonces en promedio de $82\% \pm 2\%$ para *Pr* y de $21\% \pm 7\%$ para *Ca*, este ajuste en los porcentajes se relaciona con la recombinación de las especies atómicas de la red debidas a las energías vibracionales presentes por la temperatura a la que se calientan las muestras durante el proceso de recocido.

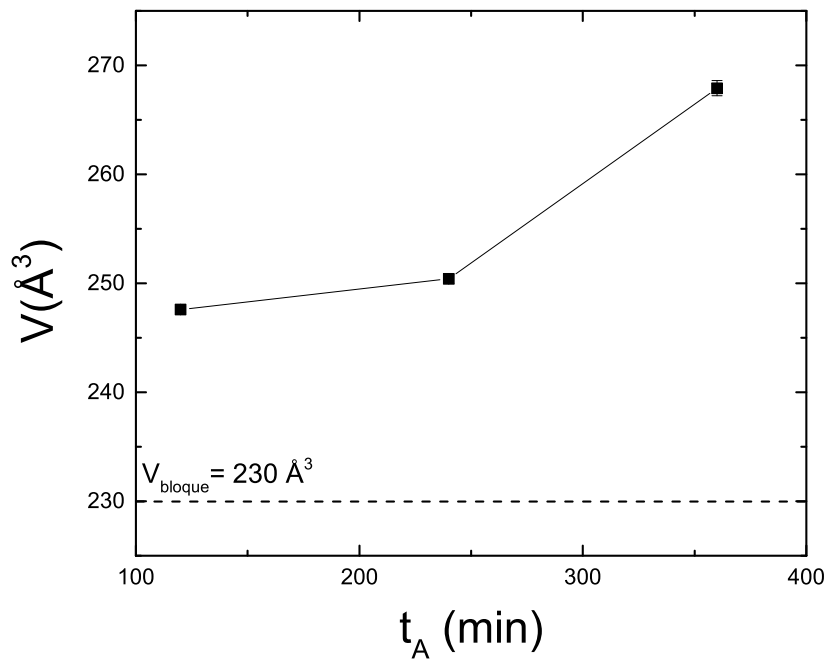
Para la caracterización morfológica se usó la técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM), en modo no contacto obteniendo imágenes de resolución de $1024 \text{ pixel} \times 1024 \text{ pixel}$ para diferentes espesores (49, 98 y 147 nm) . El análisis se hizo a películas delgadas sin y con recocido, para observar el efecto del espesor y el tiempo de recocido.

Los parámetros que caracterizan la superficie de las películas, se obtuvieron mediante un análisis fractal usando dos algoritmos diferentes, el primero toma como base el trabajo de J. G. Ramírez *et al* [36]. Para esto se debe considerar que, las imágenes de AFM proporcionan los valores de la función $h(\vec{r}, t_d)$, donde el t_d es el tiempo de deposición y $\vec{r}$ es el vector en el plano del punto de altura h . Para cada imagen se obtiene la función de rugosidad cuadrática media definida como la desviación estándar de las alturas h , donde para su determinación se tiene en cuenta a l como el ancho dentro del cual es calculada la función y L es el tamaño lateral de la imagen de AFM, para este caso es de 1024 pixels. Del escalamiento de la rugosidad local, σ_l , se obtiene el valor de exponente de rugosidad α , exponente de crecimiento β y el exponente dinámico z .

Para las imágenes correspondientes a las superficies sin recocido se observa

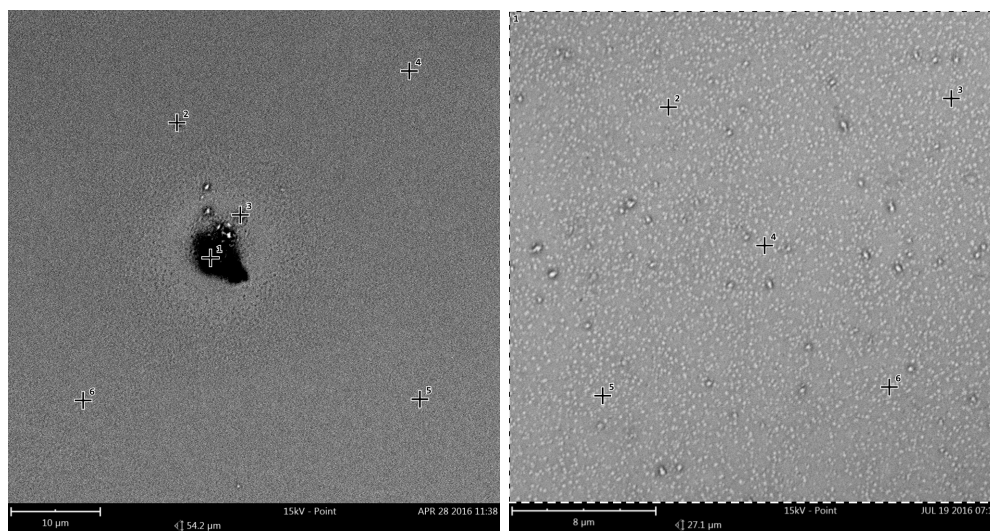


(a)



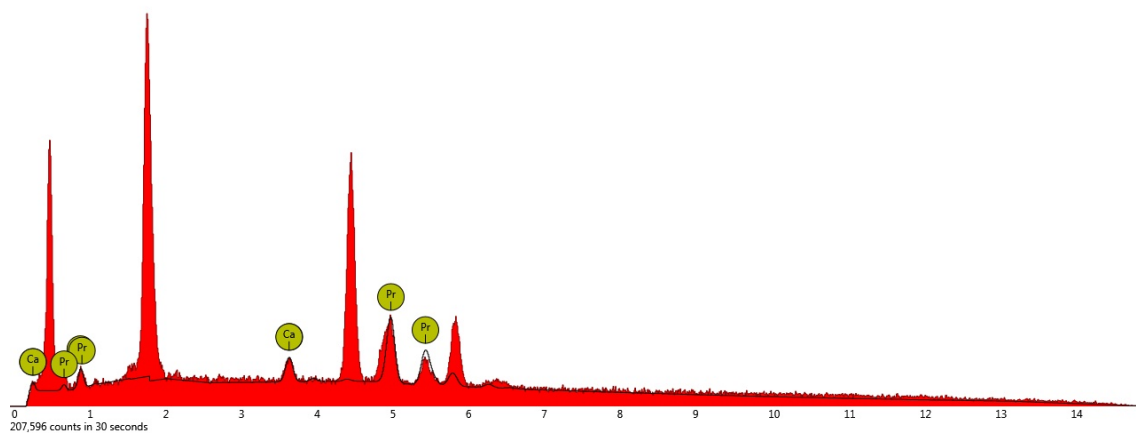
(b)

FIGURA 5.15: Dependencia del (a) parámetro de red c y (b) volumen cristalino con el tiempo de recocido de películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$

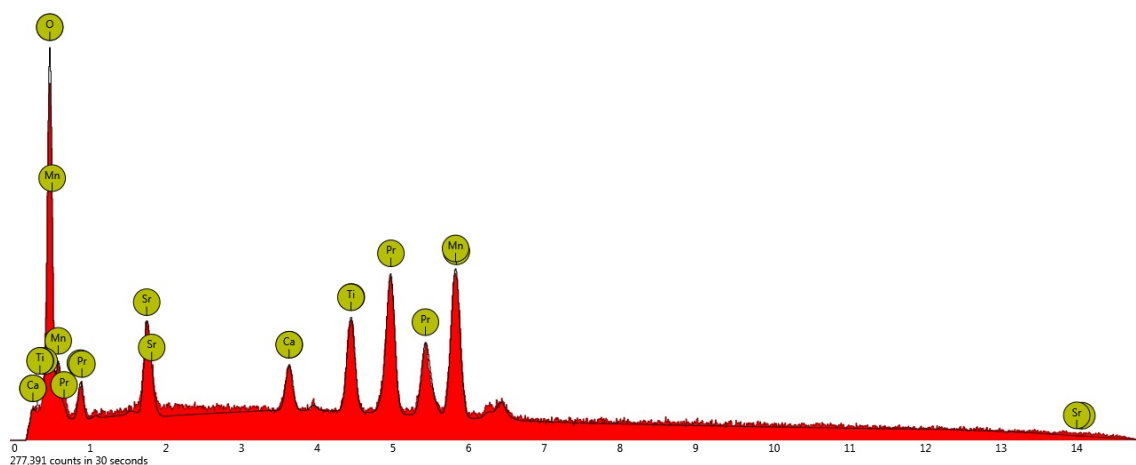


(a)

(b)



(c)



(d)

FIGURA 5.16: Imagen SEM (a) sin recocido y (b) con recocido, abajo espectros de EDX (c) sin recocido y (d) con recocido de películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$

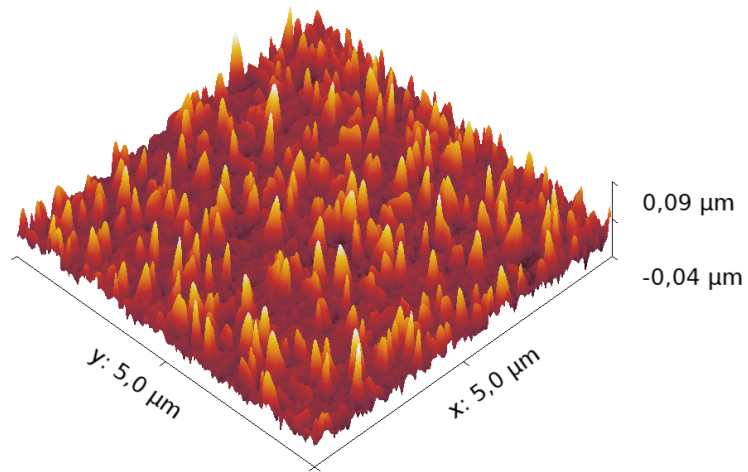
un crecimiento columnar que a medida que aumenta el tiempo de depósito se vuelve más denso hasta formar una superficie suave a t_d alrededor de los 180 *min* que corresponden a un espesor de 147 nm, en la Fig. 5.17 se observa imágenes de AFM de $5\mu m \times 5\mu m$ correspondientes a las superficies de películas estudiadas. Las imágenes fueron procesadas con uso del software WSXM [99] y Gwyddion³.

Mediante el uso del software RUGOS se determinó la variación de los parámetros estadísticos que caracterizan la superficie, en la Fig. 5.18 (a) se puede ver que hay un decrecimiento de la rugosidad con el espesor, además en la misma gráfica, se puede ver el cambio de la rugosidad promedio (R_a), la rugosidad media cuadrática (R_q) y la rugosidad de saturación obtenida del estudio de la rugosidad local mediante un análisis fractal de las superficies. En la Fig. 5.18 (b) se observa la variación de la longitud de correlación lateral ($\xi_{||}$) en función del espesor, con una tendencia al crecimiento, es decir, se tiene alturas correlacionadas a una mayor distancia a medida que la película crece, esto está de acuerdo con lo esperado para superficies cada vez más regulares. El análisis de superficies permitió obtener un valor del coeficiente de rugosidad α , ver Fig. 5.19(a), con un valor medio de 0.77 ± 0.01 , lo que implica que se tiene un comportamiento de persistencia en las series de tiempo, esta es la característica principal del sistema dinámico no-lineal, esto implica que este sistema, en teoría, tiene una memoria infinita. La persistencia indica que si la serie sube o baja en el último lapso lo más probable es que continúe subiendo o bajando, respectivamente, en el siguiente lapso. Un cálculo de la dimensión fractal, ver Fig. 5.19(b) confirma que el comportamiento de la rugosidad tiende a disminuir teniendo una dimensión fractal más baja a medida que aumenta el espesor de la película.

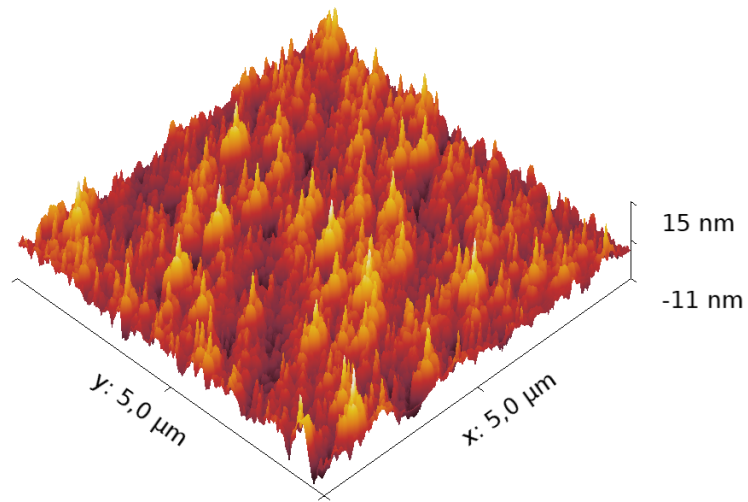
Las imágenes de AFM correspondientes a las superficies con recocido se muestran en la Fig. 5.20, en ellas se observa un crecimiento más regular con pequeñas variaciones abruptas a la media que se aumenta el tiempo de recocido.

La variación de los parámetros estadísticos que caracterizan estas superficies se muestran en la Fig. 5.21 se puede ver que hay un decrecimiento de la rugosidad con el tiempo de recocido aplicado a las muestras. En la Fig. 5.22(a) se observa $\xi_{||}$ en función del tiempo de recocido con una tendencia al decrecimiento a mayor tiempo, es decir, se tiene alturas correlacionadas a una menor distancia en películas sometidas a tiempo más largos de recocido. Se determinó el coeficiente de rugosidad α , ver Fig. 5.22(b), que se ubica ligeramente más arriba que en el caso anterior, el valor promedio está entre 0.77 ± 0.01 lo que implica que se tiene en todo el intervalo un comportamiento similar al caso anterior de persistencia en las series de tiempo, pero en esta ocasión este comportamiento tiende a aumentar acercándose al caso $\alpha = 1$, que sería el caso de un objeto fractal. Un cálculo de la dimensión fractal, ver Fig. 5.23(a) confirma que el comportamiento de la rugosidad es a disminuir teniendo una

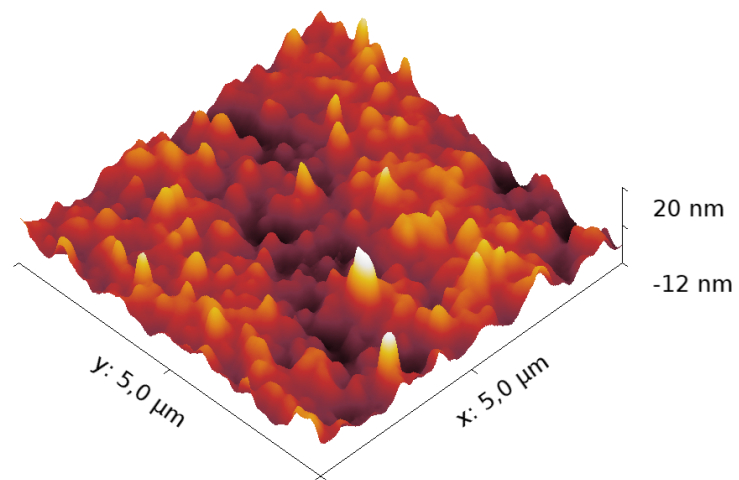
³Gwyddion es un software bajo la licencia GNU desarrollado por David Necas et al



(a)



(b)



(c)

FIGURA 5.17: Imágenes de AFM de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ para espesores de 49 nm (a), 98 nm (b) y 147 nm (c)

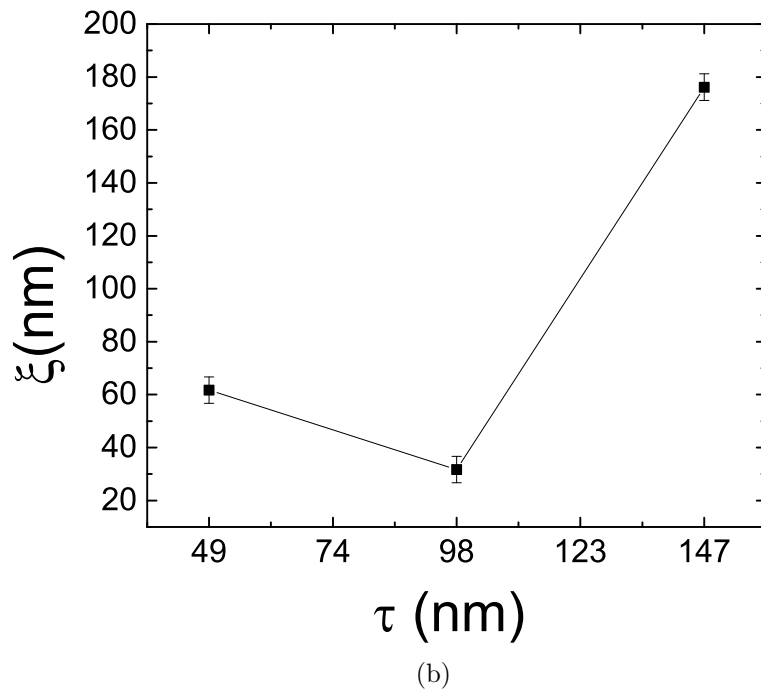
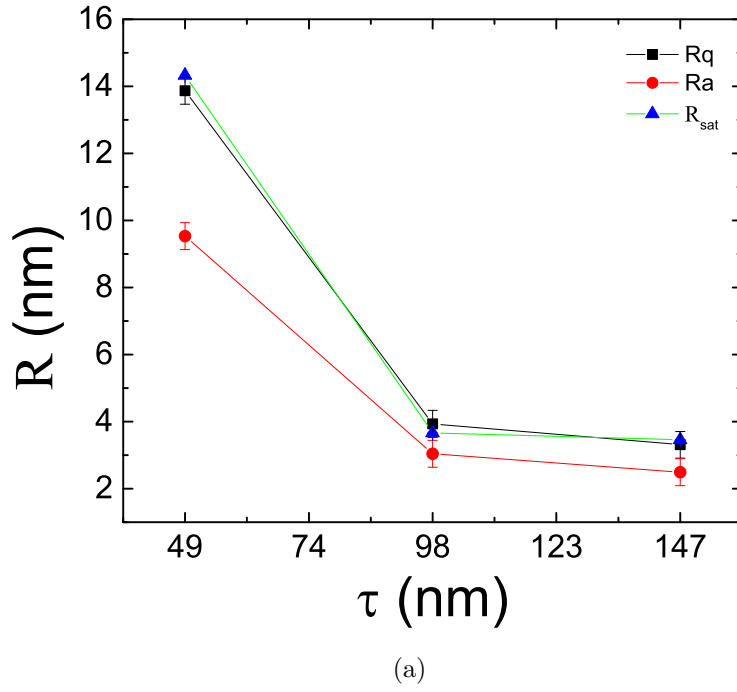


FIGURA 5.18: Variación de los parámetros (a) R_a , R_q y R_s (b) $\xi_{||}$ con el espesor de películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$.

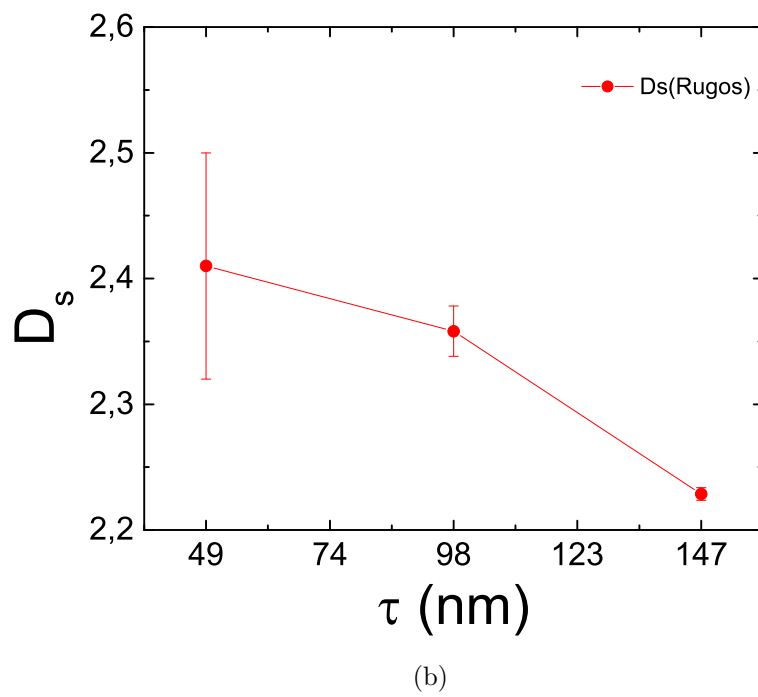
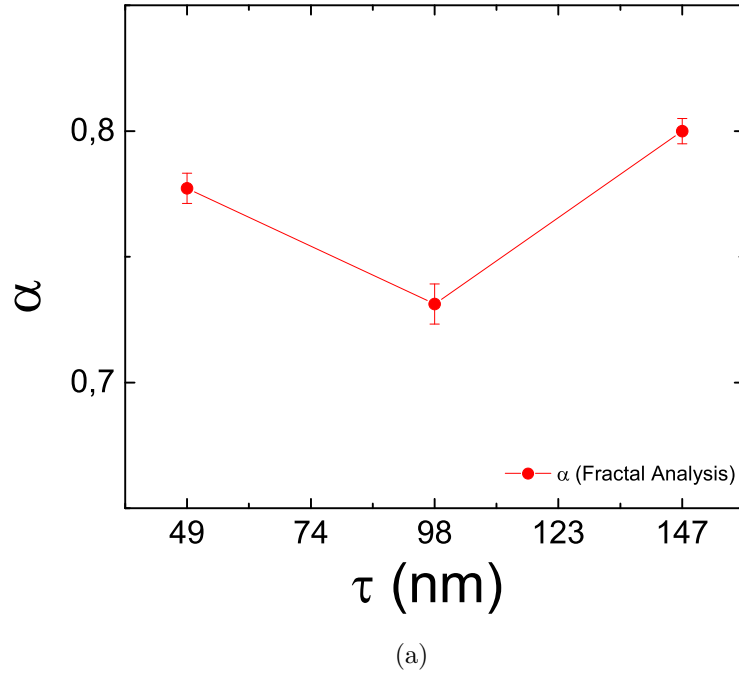
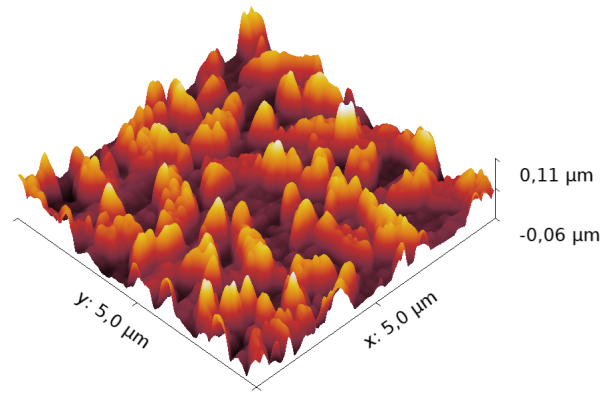
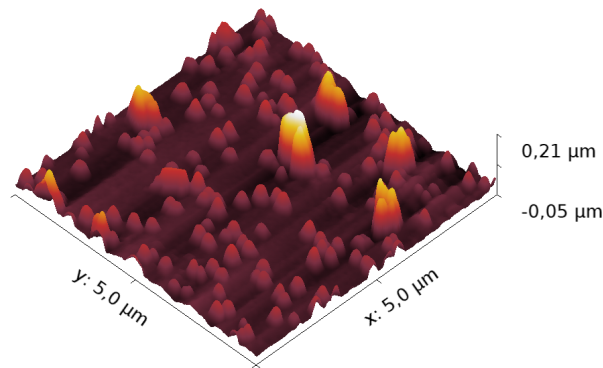


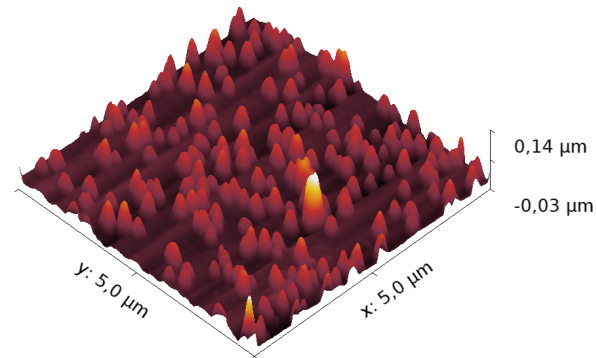
FIGURA 5.19: Variación de los parámetros (a) α (b) D_s con el espesor de las películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$.



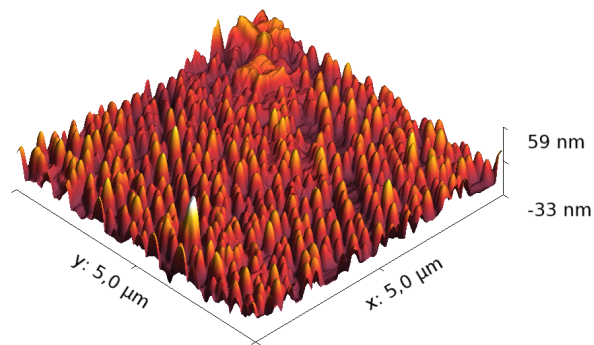
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 5.20: Imágenes de AFM de $5\mu m \times 5\mu m$ para t_A iguales a 60 min (a), 120 min (b), 240 min (c) y 360 min (d)

dimensión fractal más baja a medida que la muestra se somete a un mayor tiempo de recocido, lo que indica que la rugosidad disminuye. Para este caso se determinó el tamaño de grano y su variación con la temperatura de recocido y el resultado es una tendencia a crecer a medida que aumente el tiempo de recocido como se puede ver en la Fig. 5.23(b).

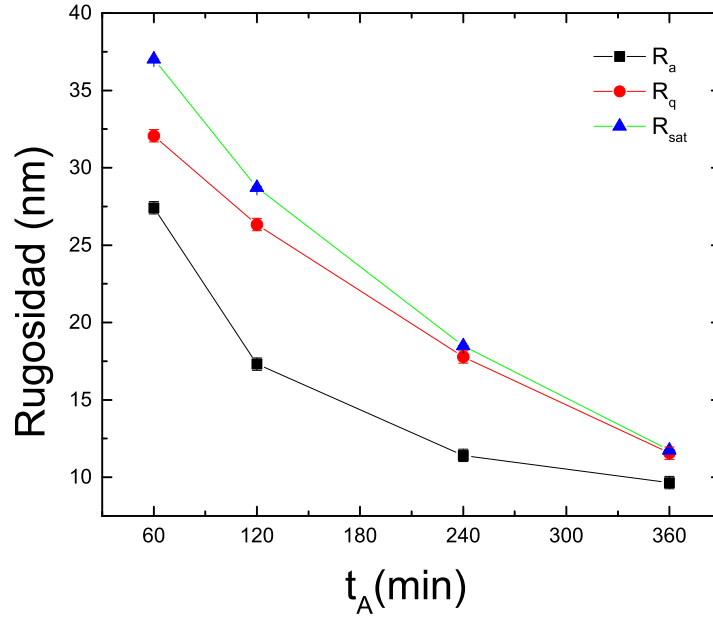
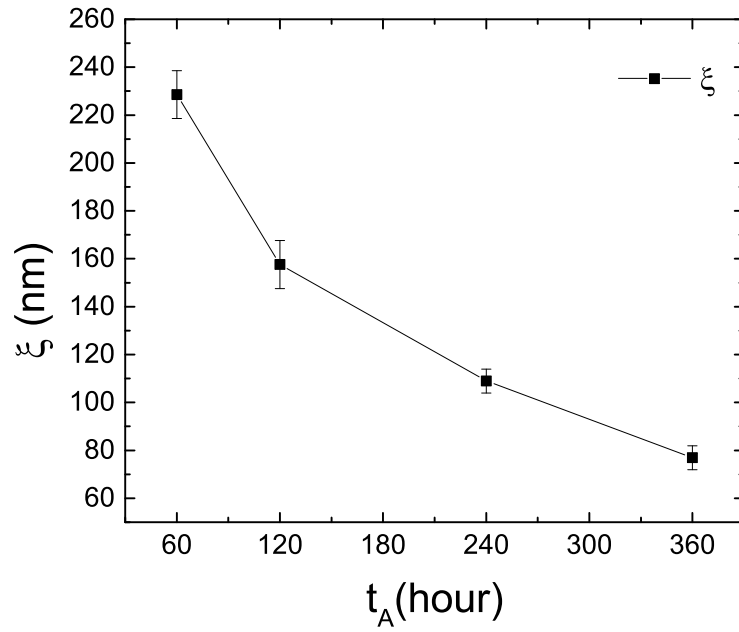


FIGURA 5.21: Variación de la Rugosidad (R_a , R_q y R_{sat}) con el tiempo de recocido de las películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$.

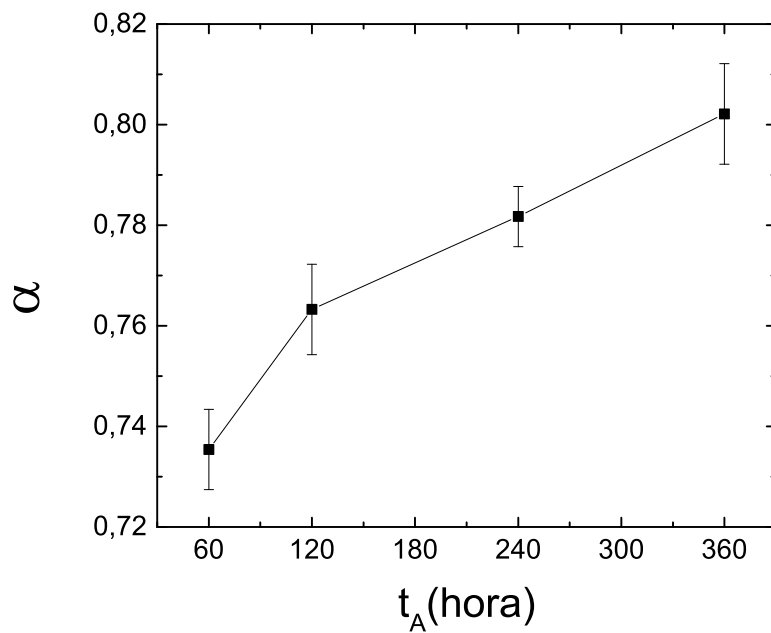
Para este caso se tiene que α toma valores alrededor de 0.75 lo que indican que el comportamiento es cercano al descrito por el modelo de crecimiento de superficies propuesto al aplicar la ecuación de Kuramoto-Sivashinsky (KS), esto implica que $\beta \sim 0.22$ y $Z \sim 3.0$, esto implica que el sistema es descrito por un modelo paradigmático que describe sistemas caóticos espacialmente extendidos ver capítulo 3, apartado 3.5.

5.2.2. Estudio de Bicapas $PCMO(FM)/LCMO(AF)$

Para el estudio de EB en este tipo de sistemas se crecieron bicapas de PCMO/LCMO/STO y LCMO/PCMO/STO que fueron caracterizadas estructural, morfológica y magnéticamente mediante las técnicas de difracción de rayos X, TEM y mediante isothermas de histéresis respectivamente. Las capas se crecieron por 2 h y para determinar el espesor de las bicapas se procedió con el uso de microscopía TEM obteniendo imágenes morfológicas de la interfaz, así como imágenes de alta definición de las capas y el sustrato, además se obtuvo los patrones de difracción correspondientes, lo que permite determinar la



(a)



(b)

FIGURA 5.22: Variación de (a) $\xi_{||}$ y (b) α con el tiempo de recocido de las películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$.

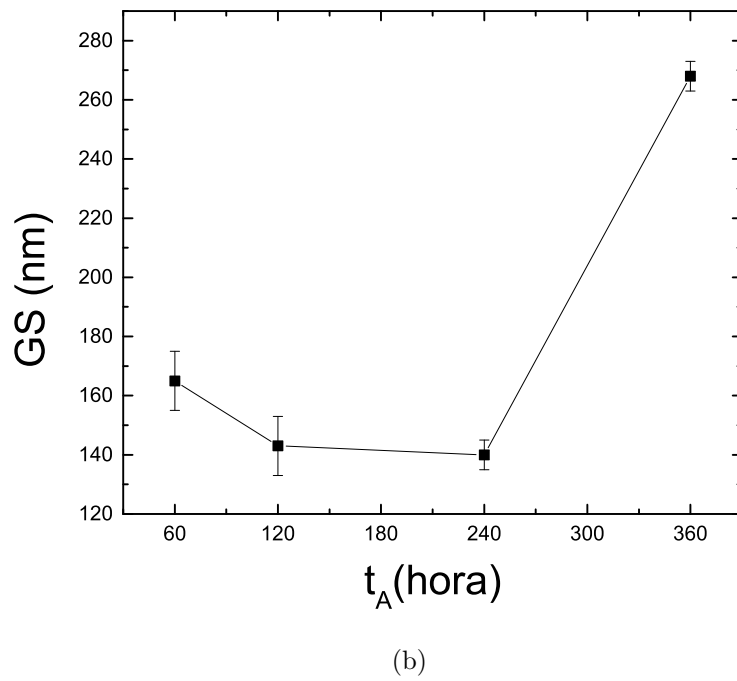
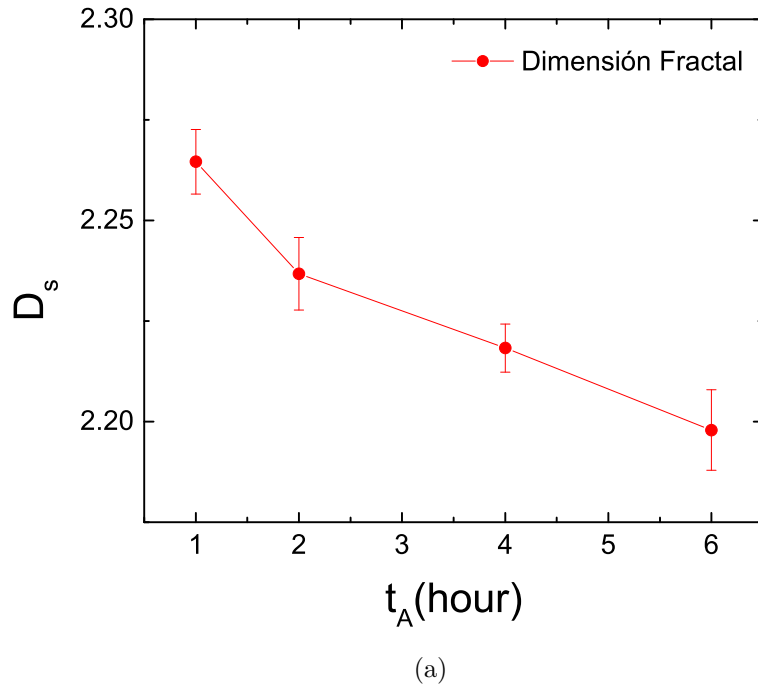


FIGURA 5.23: Variación de (a) D_s y (b) GS con el tiempo de recocido de las películas del sistema $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$.

orientación de las capas, ver Fig 5.24, estos son los valores que se usan como referencia para la determinación de espesores en todo el trabajo.

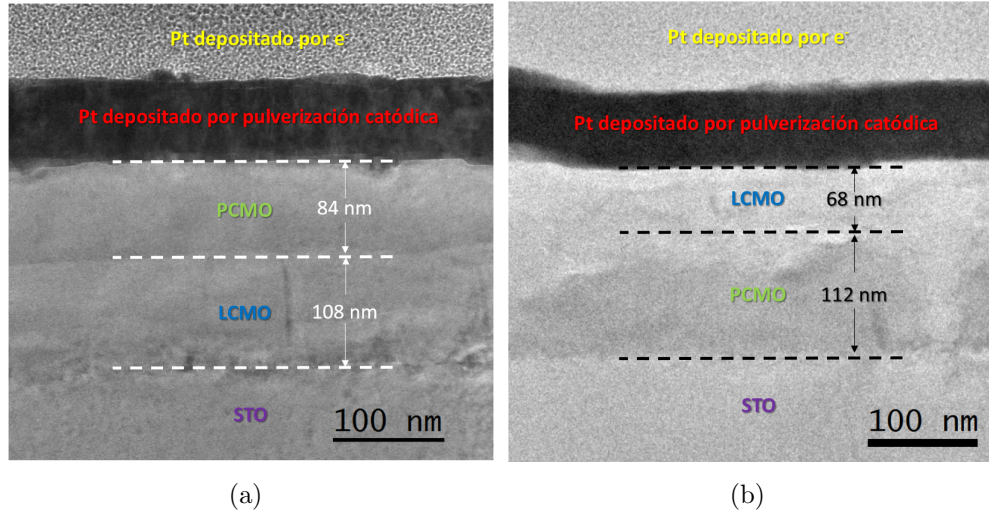
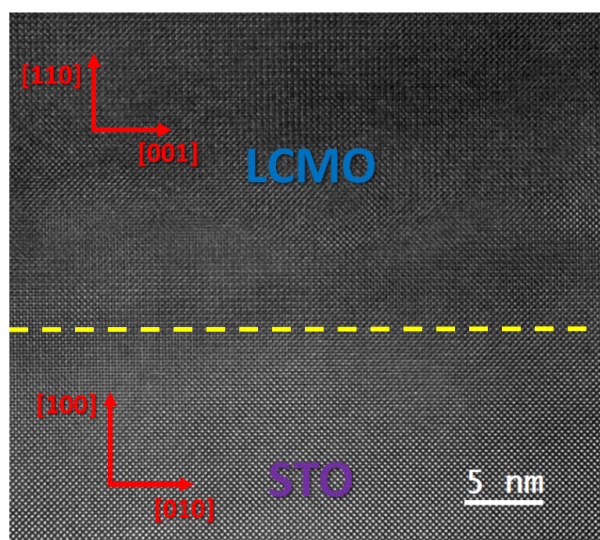


FIGURA 5.24: Espesores en bicapas de PCMO/LCMO/STO y LCMO/PCMO/STO

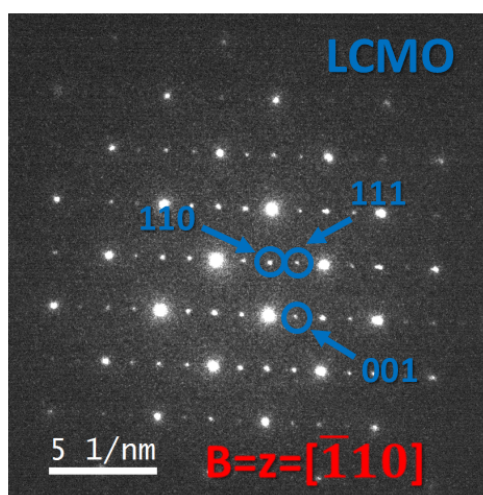
Para tomar la medida la lamella se inclinó ligeramente para lograr el eje de zona más cercano para el cristal STO. La Fig. 5.25 (a) muestra una imagen de alta resolución para de la interfaz STO y LCMO. Se observa que la capa de LCMO crece a lo largo de la dirección $[110]$. La medida del espesor de las capas nos permite determinar el espesor promedio para un deposito de 2 h de PCMO es $\sim 98 \text{ nm}$ y para el LCMO es $\sim 88 \text{ nm}$ para las mismas 2 h de tiempo de depósito

La Fig. 5.25(b) muestra las reflexiones para la película delgada LCMO. La Fig. 5.25(c) muestra el patrón de difracción de electrones para el sustrato de STO. Todos los patrones de difracción de electrones se giraron 90° para coincidir con las orientaciones de imágenes de alta resolución.

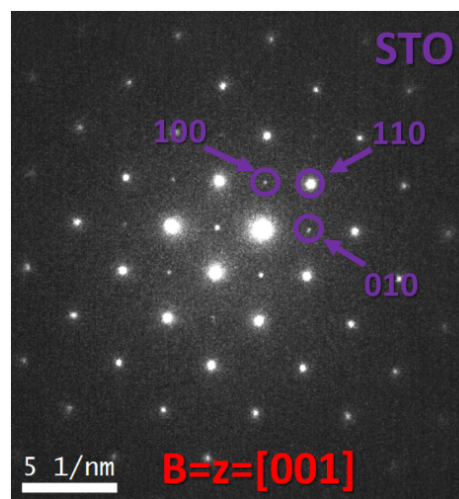
En la Fig. 5.26(a) se puede observar la imagen TEM de alta definición de la interfaz PCMO/LCMO, donde en las vecindades se aprecia la organización de los átomos correspondientes a cada capa, se tiene un crecimiento en forma de capas ordenadas. Se observa poco contraste en la imagen de cada capa debido a que las estructuras cristalinas de cada capa son muy similares, con átomos con características químicas similares lo que produce pocas diferencias en las densidades. Las imágenes obtenidas son un indicativo de que las estructuras se acoplan de forma adecuada una con respecto a la otra. El PCMO crece normalmente en la dirección $[\bar{1}0\bar{1}]$, esto se puede observar en la Fig. 5.26(b) la cual muestra el patrón de difracción de electrones producido por la bicapa. El PCMO y el LCMO presentan un patrón de difracción muy similar con manchas superpuestas como se puede ver en la Fig. 5.26(c).



(a)

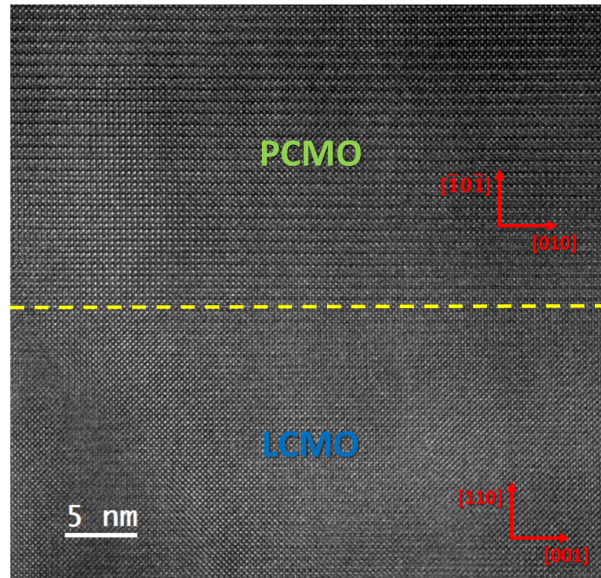


(b)

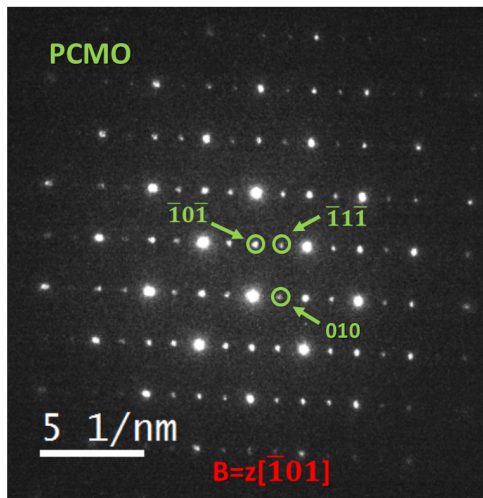


(c)

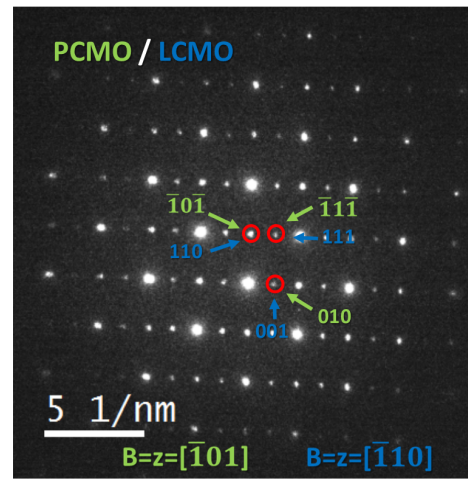
FIGURA 5.25: Imagen TEM de alta definición de la interfaz LCMO/STO (a), patrón de difracción de electrones del LCMO (b) y STO (c)



(a)



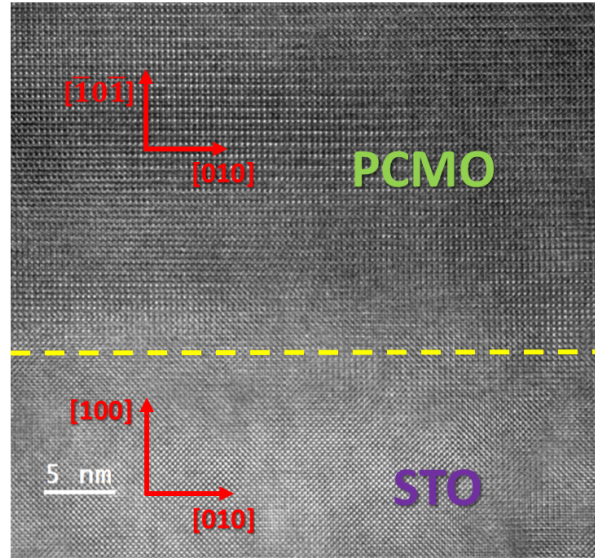
(b)



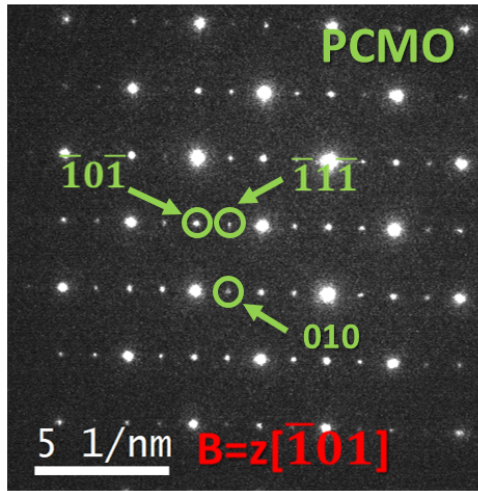
(c)

FIGURA 5.26: Imagen TEM de alta definición de la interfaz PCMO/LCMO (a), patrón de difracción de electrones del la bicapa (b) y manchas superpuestas del patrón de PCMO y el LCMO

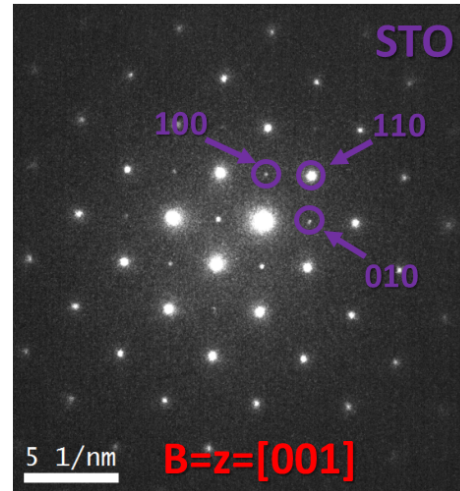
La Fig. 5.27(a) muestra una imagen de alta resolución para la capa de PCMO sobre el STO. La capa de PCMO crece a lo largo del eje $[\bar{1}0\bar{1}]$. La Fig. 5.27(c) muestra los reflejos para la película delgada PCMO. La Fig. 5.27(b) muestra el patrón de difracción de electrones para el sustrato de STO. Todos los patrones de difracción de electrones se giraron 90° para coincidir con las orientaciones de imágenes de alta resolución.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 5.27: Imagen TEM de alta definición de la interfaz PCMO/STO (a), reflejos para la película delgada PCMO crecida sobre el sustrato STO (b) y patrón de difracción de electrones del STO (c)

En la Fig. 5.28(a) se muestra la interfaz LCMO/PCMO. El PCMO y el LCMO presentan un patrón de difracción muy similar con manchas superpuestas como se muestra en la figura Fig. 5.27(b).

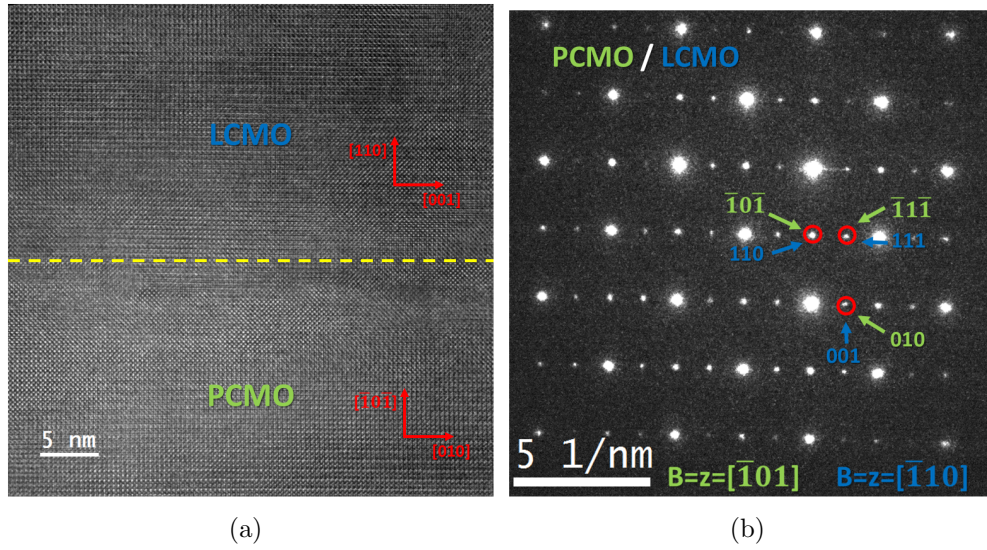


FIGURA 5.28: Imagen TEM de alta definición de la interfaz PCMO/LCMO (a) y los puntos de máxima intensidad (spot) sobre puestos en el patrón de difracción(b)

En la Fig. 5.29(a) se puede observar que pocos granos en la capa de PCMO se rotan 90° con respecto a la orientación anterior. La Fig. 5.29(b) muestra el patrón de difracción de electrones correspondiente a los dos granos de PCMO en la Fig. 5.27(a), con un giro del plano $[010]$ que en el grano de lado izquierdo esta en el eje horizontal rota el eje vertical en el grado del lado derecho con un giro en el plano del otro eje desapareciendo el plano $[\bar{1}0\bar{1}]$ presente en el grano del lado izquierdo y apareciendo en el plano el $[101]$.

La Fig. 5.30(a), (b) y (c) muestran imágenes de alta resolución para el STO $[001]$, LCMO $[\bar{1}10]$ y PCMO $[\bar{1}01]$ respectivamente.

A la luz de que se tienen estructuras pseudocúbicas creciendo sobre un sustrato monocristalino cúbico como lo es el STO, es decir, se tienen direcciones coincidentes en los cubos rotados, el estudio de microscopia arroja que las películas crecen con una estructura texturada orientada siguiendo la dirección del sustrato de STO, se observa además un ligero desacople entre las capas presentes lo que genera puntos de máxima intensidad (spots) anchos en los difractogramas observados.

En la Fig. 5.31 se representan los patrones de difracción de rayos X, obtenidos con la geometría de *Bragg Brentano*, de las capas de PCMO, LCMO y la bicapa de PCMO/LCMO. Se observa que los picos correspondientes a las capas individuales se encuentran cerca de los picos del sustrato correspondientes a los planos de difracción (101) y (202) , esto implica que esta presente un acople muy cercano entre las capas presentes.

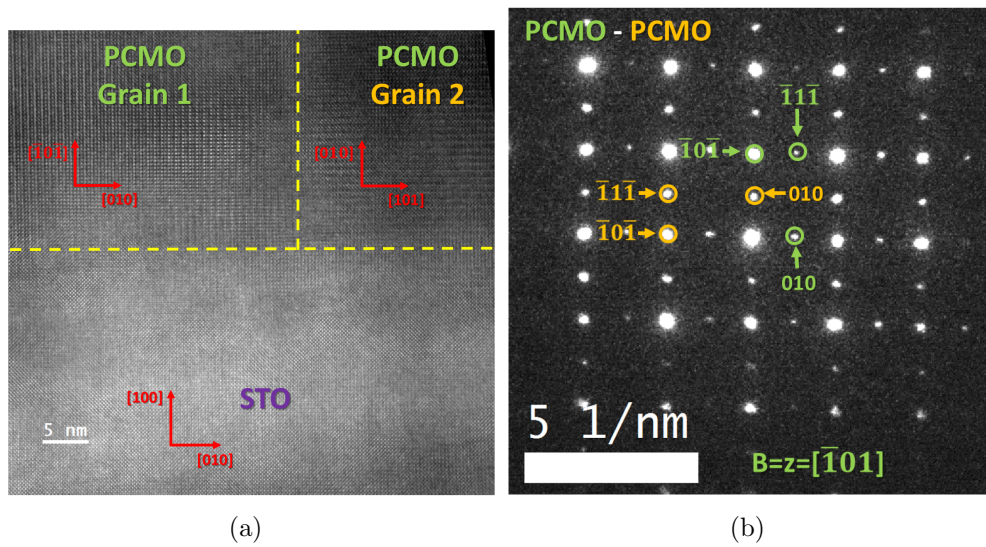
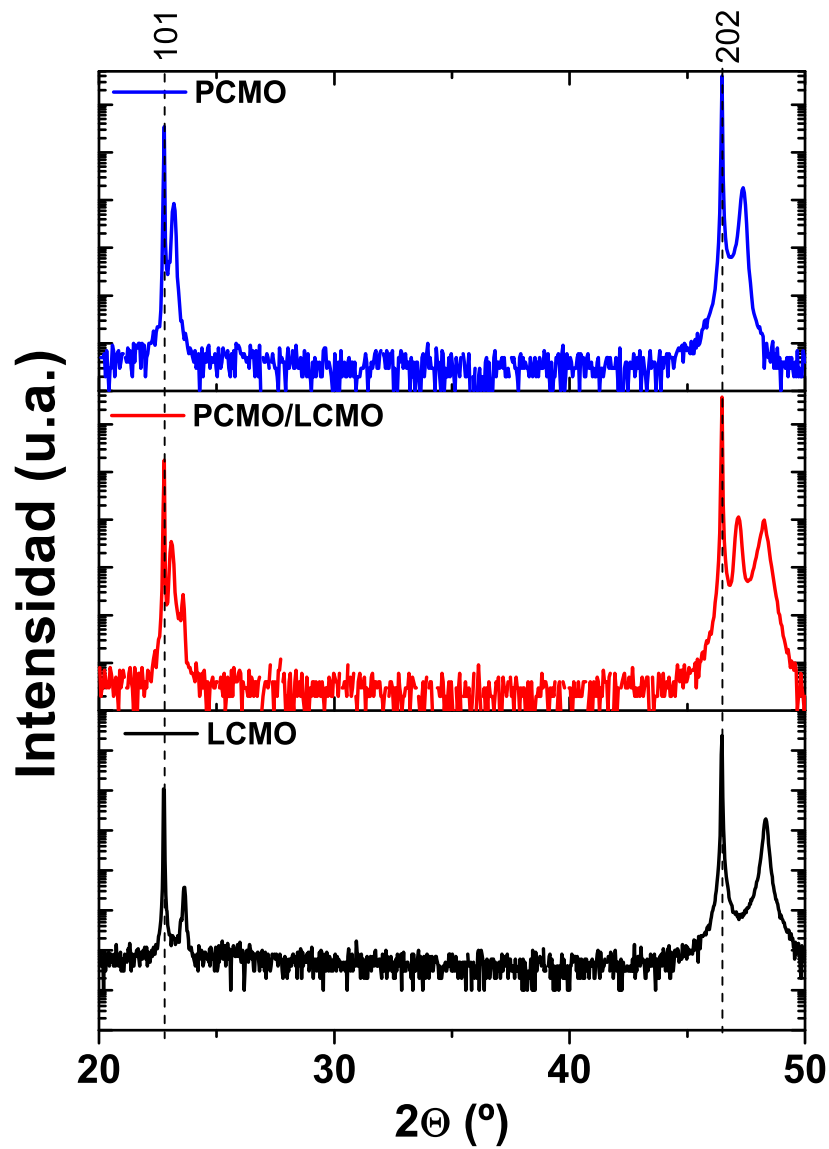


FIGURA 5.29: Imagen TEM de alta definición de la interfaz PCMO/STO (a) y puntos de máxima intensidad (spots) sobre puestos en el patrón de difracción para la interfaz de granos de PCMO-PCMO(b)



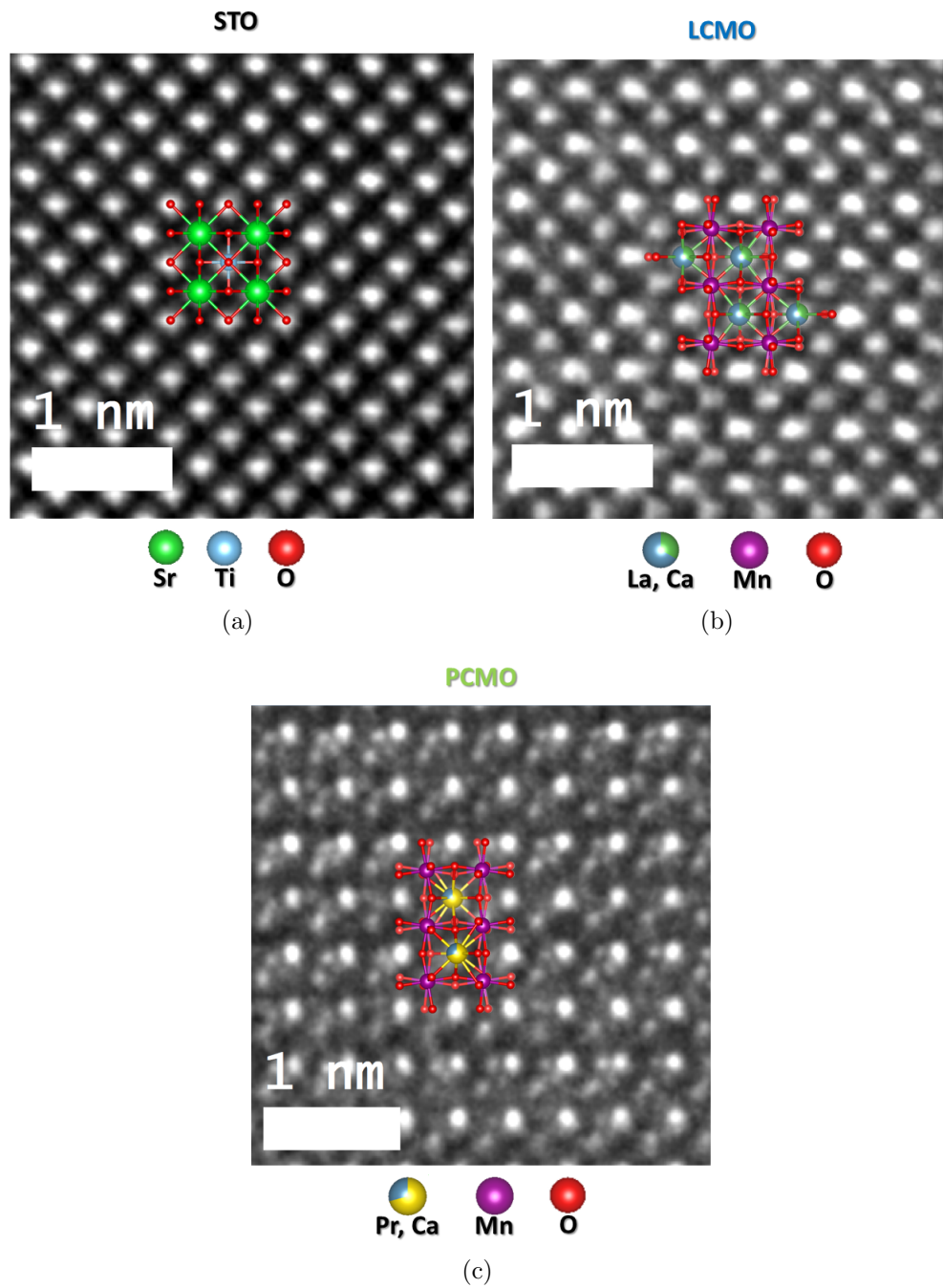


FIGURA 5.30: Imágenes TEM de alta resolución para STO [001](a), LCMO[$\bar{1}10$](b) y PCMO [$\bar{1}01$](c)

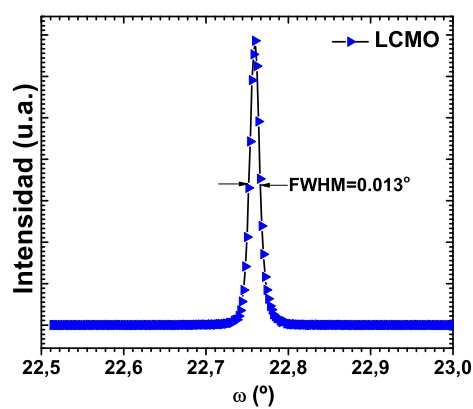
La curva rocking (Omega Scan) es una forma útil de estudiar la perfección cuando los planos no son paralelos. Se hace fijando el detector en el centro de la reflexión de Bragg esperada y la muestra se inclina, un cristal perfecto producirá un pico muy agudo. Defectos como mosaicidad, dislocaciones y curvatura crean interrupciones en el paralelismo perfecto de los planos atómicos. Para el caso de las bicapas se obtuvieron curvas *rocking* correspondientes que se perfilan como picos muy agudos mostrando un cristal de buena calidad con defectos que anchan las curvas observadas, ver Fig. 5.32.

El ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) de la curva rocking simple en el reflejo del plano (100) fue de 22.75° para el LCMO, 25.662° para el PCMO y 22.0158° para la bicapa donde se usó el [100] del LCMO, esta última se forma como la contribución de los dos picos presentes presentando con alta simetría y sin aparición de picos adicionales que indican un alto rendimiento cristalino.

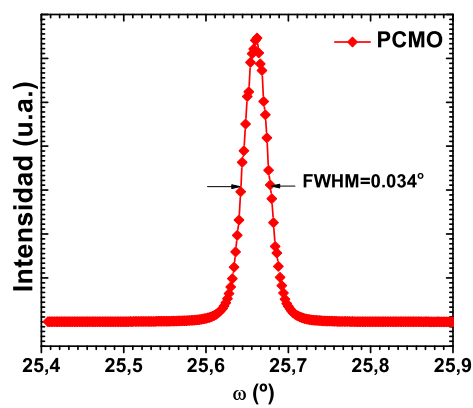
Para estudiar el acople entre capas se procedió a realizar mapas del espacio recíproco sobre películas delgadas de PCMO/STO, ver Fig. 5.33, LCMO/STO, ver Fig. 5.34 y sobre las bicapas de PCMO/LCMO/STO, ver Fig. 5.35. En los tres casos se observa que el patrón asociado al sustrato no presenta la forma simétrica esperada cuando se tiene un cristal de alta calidad, si no que ofrece una distribución asimétrica alrededor de un pico central exhibiendo una tendencia clara en las orientaciones del cristal base. Esta variación estructural del sustrato trae consigo procesos de estrés en las capas depositadas sobre él, lo que se asocia a la presencia de efectos tanto magnéticos como de transporte.

Usando las coordenadas de Q_x y Q_y del plano recíproco para los máximos obtenidos de la Fig. 5.33, es posible determinar los parámetros de red para cada capa, estos valores se consignan en la tabla 5.2. Se tiene entonces un parámetro de red $a = 3.85\text{\AA}$ y $c = 3.84\text{\AA}$ para el PCMO más pequeño del parámetro del sustrato, pero muy cercano al parámetro de red obtenido para el material en bloque ($a = 3.84\text{\AA}$ y $c = 3.89\text{\AA}$).

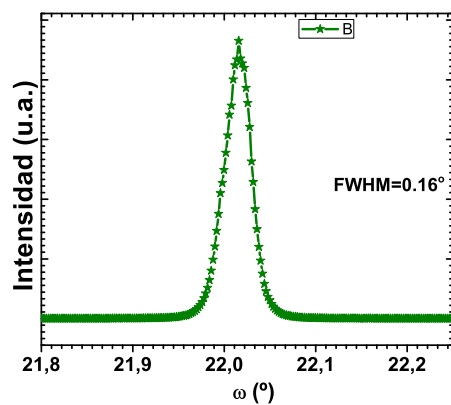
Por otro lado las películas crecidas sobre los sustratos presentan distribuciones en las que se distinguen máximos, los cuales no se encuentran alineados con el máximo correspondiente al sustrato, esto implica procesos de estrés en el crecimiento de las capas que pueden ser cuantificados usando las ecuaciones de la sección 4.3.3, obteniendo los resultados consignados en la tabla 5.3, que indican un proceso de estrés de tipo tensil, es decir el PCMO se está expandiendo en el plano para ajustarse al STO.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 5.32: Curvas rocking de películas delgadas de (a) LCMO , (b) PCMO y (c) bicapas

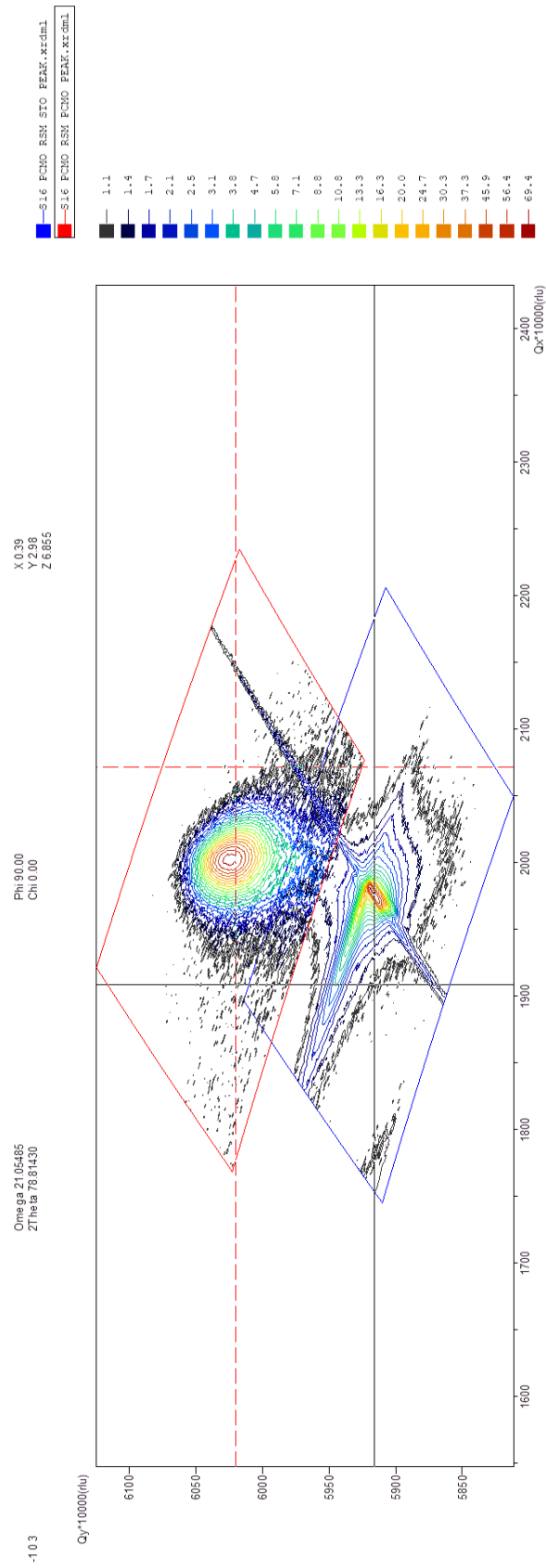


FIGURA 5.33: RSM del sustrato de STO y la capa de PCMO

TABLA 5.2: Parámetros de red calculados en base al RMS

Capa	$a(\pm 0.01 \text{ \AA})$	$b(\pm 0.01 \text{ \AA})$	$V(\pm 0.3 \text{ \AA}^3)$
STO	3.89	3.90	59.2
PCMO	3.85	3.84	56.8

TABLA 5.3: Parámetros de estrés para la película de PCMO crecida sobre STO

Capa	$a_{ }(\text{\AA})$	$a_s(\text{\AA})$	$a_L^R(\text{\AA})$	m	γ	$R(\%) = \gamma \times 100$
STO	3.89	-	3.89	-	-	-
PCMO	3.85	3.89	3.867	-0.0118	-0.8268	-82.68

Tomando la Fig. 5.34 se determinaron los parámetros de red correspondientes al LCMO crecido sobre STO, se encontró que el LCMO presenta estrés tensil en el plano haciendo que el cristal se expanda en la base para ajustarse al STO, esto afecta el parámetro a_L reduciéndolo, los valores determinados se encuentran en tabla 5.4. Los parámetros de ajuste entre la capa y el sustrato son calculados y consignados en la tabla 5.5, donde se observa un ajuste de tipo tensil con valores negativos en el ajuste de los parámetros de red entre los cristales.

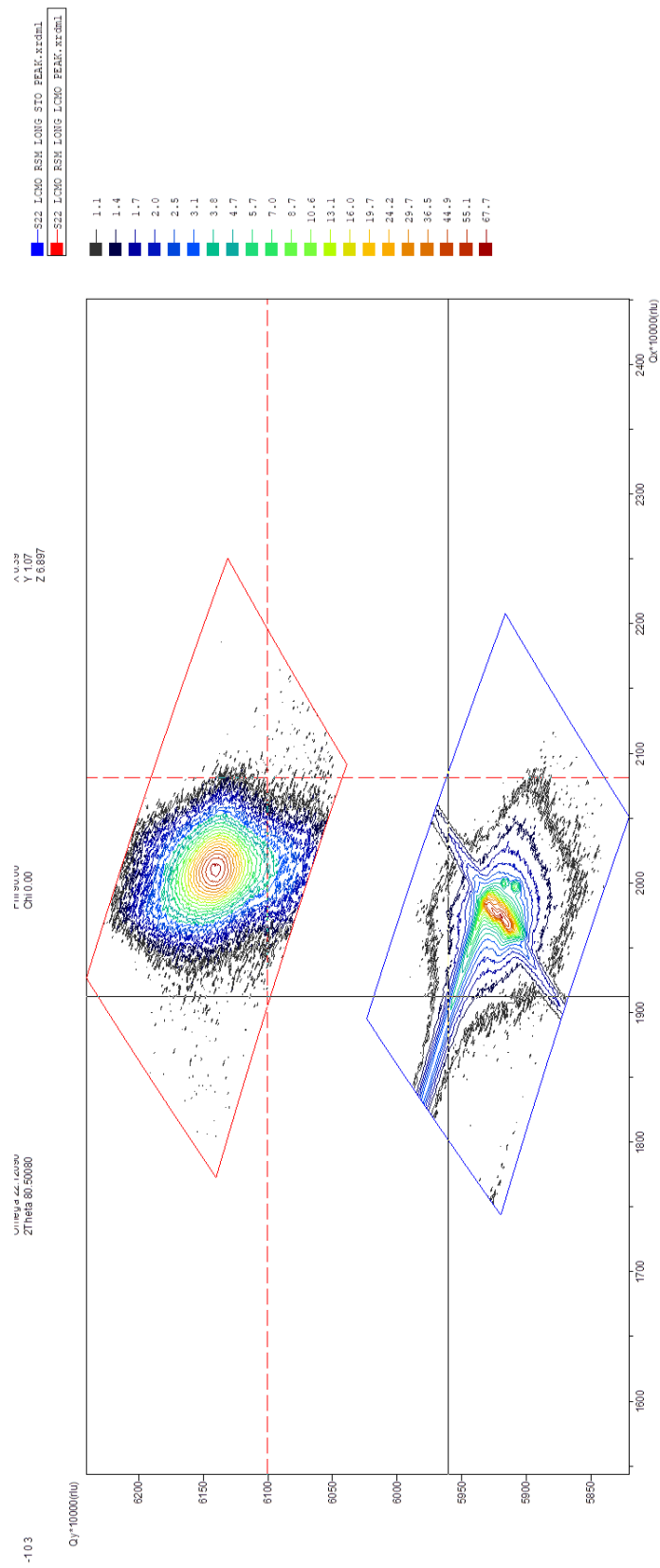


FIGURA 5.34: RSM de la capa de LCMO crecida sobre el sustrato de STO

TABLA 5.4: Parámetros de red calculados en base al RMS de LCMO /STO

Capa	$a(\pm 0.01 \text{ \AA})$	$b(\pm 0.01 \text{ \AA})$	$V(\pm 0.3 \text{ \AA}^3)$
STO	3.90	3.90	59.3
LCMO	3.83	3.76	54.7

TABLA 5.5: Parámetros de estrés para la película de LCMO crecida sobre STO

Capa	$a_{ }(\text{\AA})$	$a_s(\text{\AA})$	$a_L^R(\text{\AA})$	m	γ	$R(\%) = \gamma \times 100$
STO	3.90	-	3.89	-	-	-
LCMO	3.83	3.90	3.87	-0.0178	-1.0806	-108.06

Para el caso de la bicapa se tiene que los parámetros de red correspondientes se pueden encontrar en la tabla 5.6, los parámetros de ajuste se encuentran en la tabla 5.7 donde se observa un valor negativo en el ajuste de la capa de LCMO sobre el STO, lo que implica un estrés de tipo tensil en esta primera capa, donde el LCMO se expande para ajustarse a la estructura del sustrato de STO. Entre la capa de PCMO y LCMO se tiene un comportamiento contrario, el ajuste entre capas es positivo, lo que implica que la capa de PCMO presenta estrés compresivo que permite ajustarse al LCMO, los valores correspondientes se pueden consultar en la tabla 5.7.

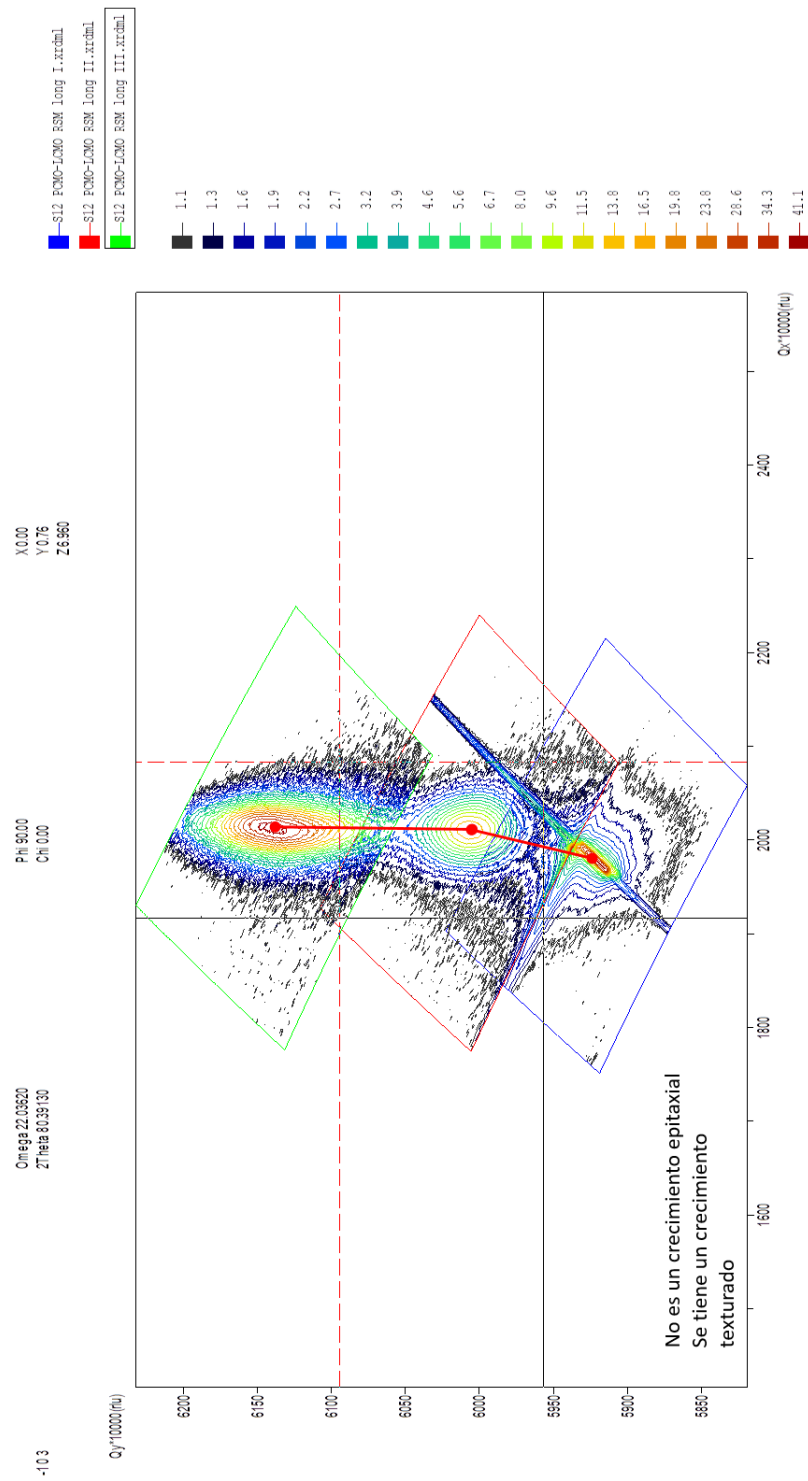


FIGURA 5.35: RSM de las bicapas de PCMO

TABLA 5.6: Parámetros de red calculados en base al RMS de la bicapa

Capa	$a(\pm 0.01 \text{ \AA})$	$b(\pm 0.01 \text{ \AA})$	$V(\pm 0.3 \text{ \AA}^3)$
STO	3.89	3.90	59.0
LCMO	3.83	3.85	56.5
PCMO	3.83	3.76	55.2

TABLA 5.7: Parámetros de estrés para las bicapas PCMO/LCMO/STO crecida sobre STO

Capa	$a_{ }(\text{\AA})$	$a_s(\text{\AA})$	$a_L^R(\text{\AA})$	m	γ	$R(\%) = \gamma \times 100$
STO	3.89	-	3.89	-	-	-
LCMO	3.83	3.89	3.867	-0.0169	-0.4367	-43.67
PCMO	3.83	3.83	3.8469	0.0014	0.8589	85.89

5.2.3. Anisotropía Magnética Unidireccional en bicapas de PCMO2/LCMO7/STO(100)

Se analizó el comportamiento de EB en las bicapas evidenciando la presencia del fenómeno en el sistema estudiado. Además, se observó comportamiento similar en las películas delgadas de PCMO que hacen inferir comportamiento de EB intrínseco.

En la Fig. 5.36(a), se presentan las curvas de histéresis de magnetización en función del campo magnético aplicado obtenidas a ZFC y FC (700 Oe) en películas delgadas de PCMO crecidas sobre sustratos de STO (100). En esta Figura se observa un corrimiento a la izquierda en la curva de histéresis obtenida con campo aplicado, este corrimiento puede estar asociado a un posible fenómeno de anisotropía magnética unidireccional intrínseca. Con un campo magnético de anisotropía de cerca de 80 Oe. Este desplazamiento puede estar asociado a varios factores uno de ellos es la presencia de un arreglo de dominios AF dentro del PCMO cuando este se encuentra en forma de película delgada, depositada siguiendo la dirección del sustrato [55–58]. Otra posibilidad esta asociada a la rugosidad de las películas que se ha comprobado es bastante alto según el estudio hecho de las películas de PCMO sobre STO (100) [100]. Una tercera opción es el estrés de acople presente en estas películas debido al acople con el sustrato [61], para este caso aunque se presenta fenómenos de estrés, los parámetros son muy cercanos y la magnitud del desacople, es pequeño como se observó en el estudio de RSM. En la Fig. 5.36(b), se muestra el ciclo de histéresis de las bicapas de PCMO/LCMO crecidas sobre sustratos de STO. Se observa corrimiento en el ciclo de histéresis de la curva obtenida a FC y las obtenidas

a ZFC. Esto es evidencia de acople en la interfaz entre espines de los átomos de la capa FM y la capa AF. Esto corresponde al efecto clásico de EB ya antes observado en bicapas de material FM y AF y particularmente en manganitas con estas características [101, 102]. En este caso se tiene un $H_{EB} \approx 150 Oe$. Valores similares han sido reportados en otras manganitas [102, 103]. En este caso el fenómeno de EB no solo es asociado a la contribución de la interfaz y las bicapas sino a la contribución del PCMO que presenta el fenómeno en forma de película, éste representa aproximadamente la mitad de la contribución del H_{EB} total medido en la bicapa.

Aunque las películas crecen en forma texturizada sobre el sustrato de STO con dirección preferencial fija por el sustrato, las capas presentan estrés cerca a la interfaz. Según la literatura este estrés es asociado a diferentes comportamientos magnéticos, específicamente al fenómeno de EB [104], para este caso específico se considera entonces que el fenómeno observado de EB en bicapas está afectado directamente por las características estructurales y morfológicas del PCMO, que presenta una comportamiento de asimetría magnética unidireccional intrínseca, en este caso debida a la naturaleza policristalina de la capa, como se puede observar en los resultados de microscopia electrónica.

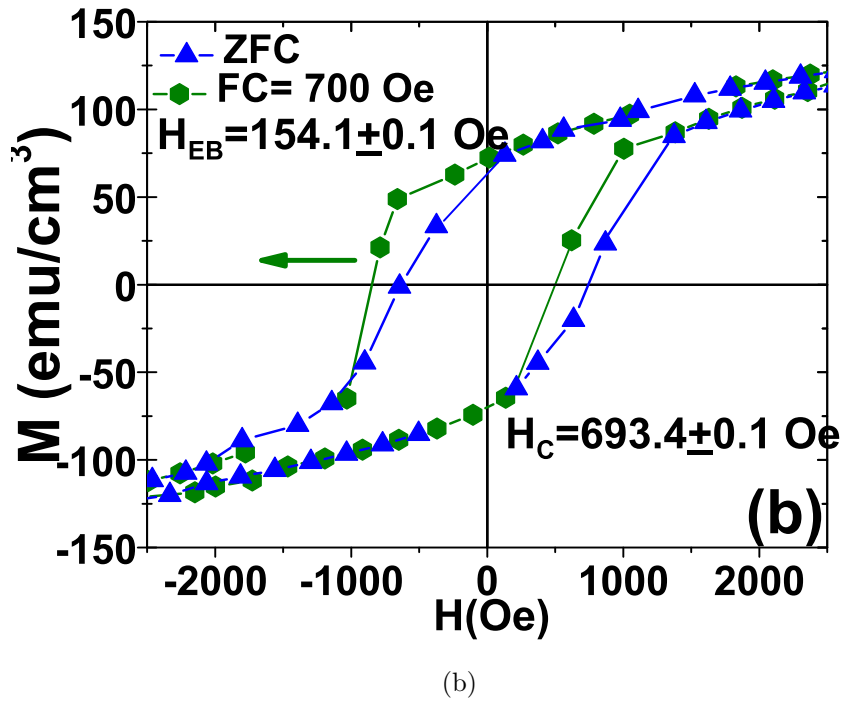
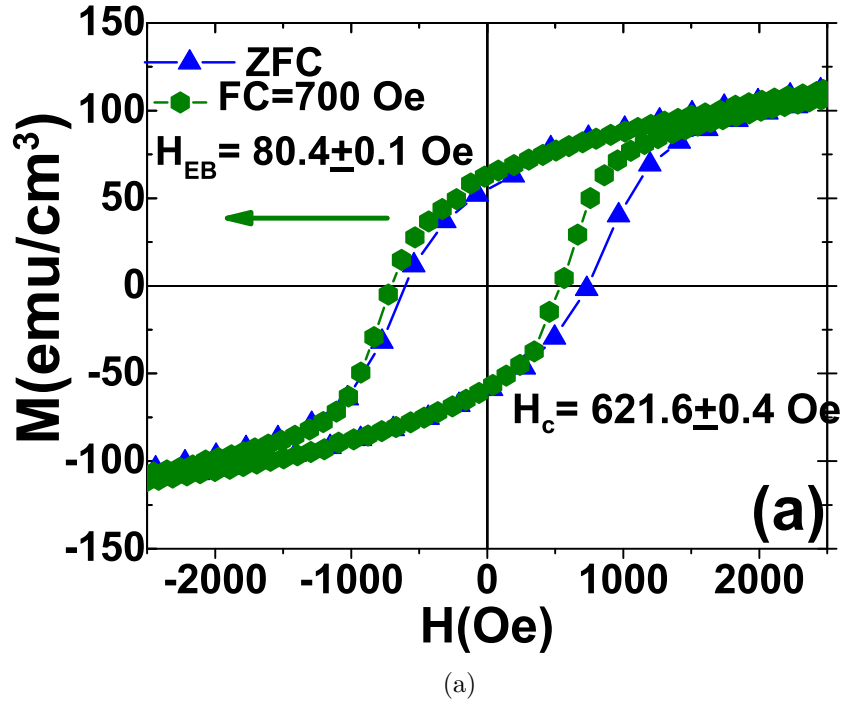


FIGURA 5.36: Ciclos de histéresis, medidos a 10K, (a) de películas delgadas de PCMO/STO y (b) de bicapas PCMO/LCMO/STO para ZFC y FC 700 Oe.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

6.1. Conclusiones

Se crecieron películas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ y $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$, mediante la técnica pulverización catódica DC sobre sustratos de $SrTiO_3$ (100), dejando constantes parámetros tales como la potencia aplicada, la presión de trabajo y la distancia cátodo-ánodo.

Se realizó un estudio sistemático para obtener la fase cristalina de PCMO2, lo que requirió la aplicación de recocido a una temperatura de $1000^{\circ}C$. Se determinó que es posible crecer películas de alta calidad a una temperatura de $830^{\circ}C$ aplicando una energía de $1.1W/cm^2$ para el PCMO y de $1.9W/cm^2$ para el LCMO a altas presiones de oxígeno, $3.0mbar$ para el PCMO y $4.0mbar$ para el LCMO. Todo el proceso de depósito se realizó en el equipo de pulverización catódica DC del Grupo de Películas Delgadas de la Universidad del Valle.

Las películas fueron crecidas a partir de blancos estequiométricos, los cuales fueron debidamente caracterizados, para estudiar la estructura cristalina y las propiedades magnéticas exhibidas por el sistema. Del desarrollo de este trabajo se concluye lo siguiente:

El método de fabricación empleado para la obtención de los blancos, genera blancos estequiométricos tal como lo muestran los resultados de difracción de rayos X. Se debe tener en cuenta en los procesos de sinterizado del blanco de PCMO donde se emplea Pr_6O_{11} que es un material higroscópico y debe tratarse previamente los polvos a una temperatura de $100^{\circ}C$ para eliminar el agua absorbida.

Se crecieron películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ texturadas a partir de un blanco estequiométrico fabricado mediante reacción de estado sólido. La caracterización de estas películas permitió determinar que el sistema conserva la composición estequiometría del blanco solo cuando sea sometido a procesos de recocido por periodos superiores a $120min$ a una temperatura de $830^{\circ}C$. El proceso de recocido afecta la rugosidad superficial de las películas creando una tendencia de decrecimiento en la rugosidad. La estructura cristalina es amplia-

mente afectada por el tiempo de depósito, es decir, por el espesor de la capa, observándose un corrimiento de los picos característicos de la película hacia el lado derecho, lo que implica una posible relajación del sistema. El proceso de recocido tiene un efecto contrario generando un corrimiento hacia el lado izquierdo lo que infiere que el proceso de recombinación atómico que genera la estequiometría es responsable de un ajuste de la celda cristalina creando un aumento en el estrés de las películas depositadas. En conclusión se tiene que para obtener la fase de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$, es necesario aplicar el proceso de recocido a las muestras, buscando un mejor acabado superficial y un crecimiento texturizado.

El estudio de las propiedades magnéticas permitió corroborar que las películas de PCMO2 obtenidas a partir del blanco sinterizado tiene propiedades ferromagnéticas a bajas temperaturas. Para el caso del LCMO7, se obtuvo un material antiferromagnético, lo que permitió que las bicapas de estos dos materiales presentaran, como fue comprobado experimentalmente, el fenómeno de EB con $H_{EB} \approx 150$ Oe a una temperatura de 10 K. Una observación importante de este trabajo es que al medir la película de PCMO crecida sobre el STO mediante isothermas de histéresis a baja temperatura (10K) presenta un desplazamiento de la curva que es de aproximadamente la mitad del campo de EB medido para la bicapa. Esto implica que la contribución de la interfaz de PCMO/LCMO al desplazamiento de la curva histéresis no es el único fenómeno predominante en la presencia del efecto en estos sistemas y debe considerarse el efecto de las tensiones, la rugosidad y los granos presentes en películas policristalinas. Es importante afirmar que películas delgadas de PCMO2 crecidas sobre sustratos monocristalinos de STO (100) presentan una posible anisotropía magnética intrínseca cuya magnitud del campo de H_{EB} se debe tener muy en cuenta al analizar el EB en bicapas que involucren este material. Este fenómeno se puede asociar a pequeños dominios AF dentro del PCMO2, para confirmar esto, es necesario realizar mediciones con técnicas más sensibles para estudiar materiales magnéticos (holografía TEM).

6.2. Perspectivas

Como se mostró es posible obtener películas delgadas de $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ y $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ que ofrecen un comportamiento FM y AF por debajo de los $130^\circ C$. El proceso estandarizado en el laboratorio de películas delgadas puede emplearse para obtener películas de calidad sobre otros sustratos como LAO y LSAT, que comparten parámetros de red similares, para comparar las propiedades observadas en las películas con resultados propuestos en la literatura [141, 142] y estudiar la influencia del sustrato sobre el EB crecidas mediante la técnica de pulverización catódica DC.

Evaluar la respuesta óptica del PCMO2 es de especial interés para la aplicación en optoelectrónica, ahora con la evidencia de que es posible tener un comportamiento magnético presente en su comportamiento debe explorarse cuál es la correlación existente entre las propiedades ópticas, propiedades de

transporte y propiedades magnéticas de las películas mediante un experimento diseñado para tal fin.

Una perspectiva clara es el diseño de dispositivos y la implementación de nanoestructuras que abren la posibilidad de estudios a fenómenos como conmutación resistiva (resistive switching) crucial en la implementación de nuevos dispositivos como los *Mem Ristors*.

Anexos

Participación en Eventos

Cumpliendo con las labores de difusión del conocimiento este trabajo fue presentado en varios eventos nacionales e internacionales, como son:

- *21th Latin American Symposium on Solid State of Physics (SLAFES XXIII)*, Bariloche, Argentina, abril 10 - 13, 2018. El trabajo presentado se titula *Magnetic and Transport Properties of $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ / $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ Bilayers*, ver Fig. 6.1.
- *XXVII Congreso Nacional de Física*, Cartagena los días 3, 4, 5, 6 de Octubre de 2017. El trabajo presentado se titula *Caracterización de la Manganita $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ en bloque*, ver Fig. 6.2.
- *IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum* que se desarrollo en Mazatlan, México del 26 al 30 de Septiembre de 2016, organizado por Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A. C. (SMCTSM). El trabajo presentado se titula *Annealing effect on the structural and morphological properties of $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin films growth on substrates of $SrTiO_3$ (100)* ver Fig. 6.3.
- *Sexta Escuela Nanoandes 2016*, 7 al 12 de noviembre de 2016 en Cali, Colombia. La participación en este evento se centro en el análisis de imágenes de AFM empleando el software RUGOS, ver Fig. 6.4.



CERTIFICATE OF PARTICIPATION

Hereby we certify that

Carlos William Sánchez

has participated in the XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics,
held on April 10-13, 2018, at San Carlos de Bariloche, Argentina.


Cecilia Ventura
Chair


Gladys Nieva
Co-Chair


Eduardo Jagla
Co-Chair

on behalf of the Organizing Committee - SLAFES XXIII.

FIGURA 6.1: Certificado de *Latin American Symposium on Solid State of Physics* (SLAFES XXIII)



FIGURA 6.2: Certificado de *XXVII Congreso Nacional de Física*

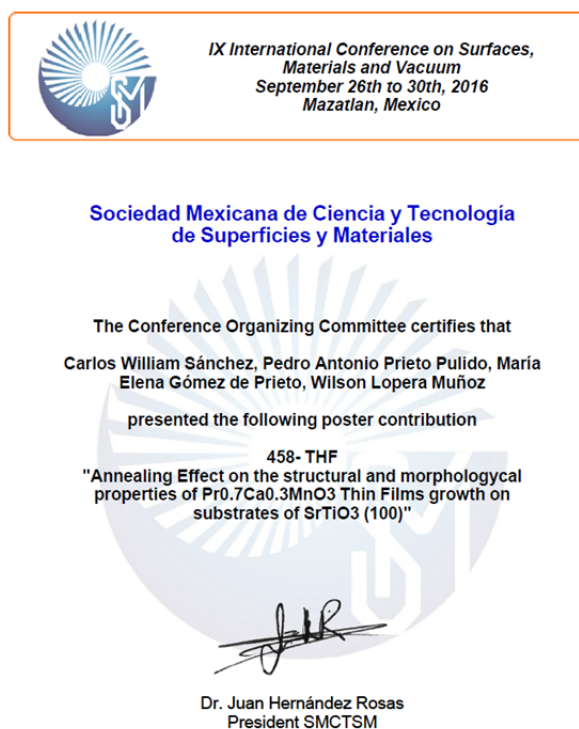


FIGURA 6.3: Certificado de *IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum*



FIGURA 6.4: Certificado de *Sexta Escuela Nanoandes 2016*

Artículos Publicados

- C.-W.Sánchez, C. Dominguez, D. Vasquez, J. Ordoñez, J. S. Betancourth, W. Lopera, “Study of exchange bias to low temperature of the system $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3/Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ”, *Materials Today: Proceedings*. Ver. Fig. 6.7.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings 00 (2018) 0000–0000

materialstoday:
PROCEEDINGS

www.materialstoday.com/proceedings

SLAFES XXIII

Low temperature exchange bias study on $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3/La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ system

C.-W.Sánchez^{a*}, C. Dominguez^b, D. Reyes^c, J. Douin^c, J. E. Ordoñez^a, J. S. Betancourth^{a,d}
W. Lopera^{a,d}

^aThin Film Group, Department of Physics, Universidad del Valle, calle 13 #100-00, 760032 Cali, Colombia

^bTriscone Group, Department of Quantum Matter Physics, University of Geneva, 1205 Geneva, Switzerland

^cCEMES CNRS-UPR 8011, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, France

^dCentre of Excellence on Novel Materials, Universidad del Valle, calle 13 #100-00, 760032 Cali, Colombia

Abstract

$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ with $x = 0.2$ is a ferromagnetic material at low temperature $T_C \sim 130$ K, and paramagnetic at higher temperatures, while $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ with $x=0.7$ is antiferromagnetic material at low temperature $T_N \sim 130$ K. Bilayers with an antiferro/ferromagnetic (AF/FM) configuration based on manganites exhibit an interesting phenomenon known as exchange bias effect. Using a DC sputtering system at high oxygen pressure, we grew $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ (PCMO) and $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ (LCMO) thin films and $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3/La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ (PCMO/LCMO) bilayers on (100) $SrTiO_3$ substrates, to study the exchange bias effect in both systems (PCMO films and bilayers) at 10 K. Structural properties of samples were obtained by x-ray diffraction, reciprocal space maps, and transmission electron microscopy (TEM). Magnetic characterization was carried out by magnetic hysteresis loops measurements at 10 K. We found that PCMO thin films showed a shift in their hysteresis loops ~ 80 Oe. However, the PCMO/LCMO bilayers displayed almost double of the shifting in the hysteresis loop ~ 150 Oe. The additional shift with respect to the single layer could be associated to the interface interaction between PCMO and LCMO layers.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of the organizing committee of the XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXIII), San Carlos de Bariloche, Argentina, 10–13 April 2018.

Keywords: Exchange bias, manganites, sputtering, thin films

FIGURA 6.5: Portada artículo publicado en *Materials Today: Proceedings*

Artículos sometidos a publicación

- C.-W. Sánchez, J. S. Betancourt, W. Lopera, “Physical characterization of $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ”, *Journal of Physics: Conference Series*. Ver. Fig. ??.

Structural, chemical and magnetic properties of $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$

C.-W. Sánchez¹, J. S. Betancourt^{1,2}, W. Lopera¹

¹ Thin Film Group, Physics Department, *Universidad del Valle*, A. A. 25360, Cali, Colombia

² Centre of Excellence on Novel Materials, Calle 13 No.100-00, edificio 320, espacio 1026, *Universidad del Valle*, Cali, Colombia

E-mail: william.sanchez@correounivalle.edu.co

Abstract. The manganese oxide with perovskite structure, $R_{1-x}A_xMnO_3$, where R and A are metallic elements of rare and alkaline earth, respectively, present two possible base states; one of ferromagnetic metal and other of antiferromagnetic insulator joined with orbital and/or charge ordering. The manganite $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ with $x = 0.2$ is a ferromagnetic material at low temperature ($< 130K$), and paramagnetic at higher temperatures. We have fabricated $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ceramic pellets by a solid-state reaction method. The samples were characterized by x-ray diffraction and energy-dispersive x-ray spectroscopy, EDS, to analyze their structure and surface stoichiometry respectively. Electrical and magnetic properties of samples were studied by measurements of resistivity and magnetization as function of temperature and magnetic field. The obtained material have pseudocubic structure with ferromagnetic behavior below $107K$, and coercive fields around of $\sim 185Oe$ at $10K$.

1. Introduction

Great efforts have been made in the study with manganese oxide structure of manganite perovskite, $R_{1-x}A_xMnO_3$ where R and A are rare earth and alkaline metals, respectively, this presents two possible fundamental states; a ferromagnetic metal or an antiferromagnetic insulator joined with orbital and/or charge system [1–4]. One of the phenomena involving

FIGURA 6.6: Portada artículo sometido en *Journal of Physics: Conference Series*

Artículos en preparación

- C. W. Sánchez, C. E. Gamboa, W. lopera, “Software para análisis fractal de imágenes de AFM, *RUGOS*”, *Revista Mexicana de Física*, México. Ver. Fig. ??.

SOFTWARE PARA ANALISIS FRACTAL DE IMÁGENES DE AFM “RUGOS”

FRACTAL ANALYSIS SOFTWARE OF AFM IMAGES “RUGOS”

C. W. Sánchez ^{1,2,s*}, C. E. Gamboa^s, W. Iopera¹

(Descripción, primer nombre y apellido, Bell MT, normal, 12, Mayúscula sostenido, centrado, superíndice literal minúscula al final del apellido para la filiación de cada autor)

Recibido para revisar M-D-A, aceptado M-D-A, versión final M-D-A.

(Descripción: Bell MT, normal, 9)

RESUMEN:

Las imágenes de obtenidas por Microscopia de Fuerza Atómica permiten obtener información sobre las características superficiales de materiales a escala nanométrica, identificar los procesos de crecimiento y los tratamientos térmicos asociados a su formación. Esta técnica es usada en la mayoría de los casos como una herramienta de diagnóstico cualitativo de la superficie y en menos como herramienta cuantitativa, debido a que la información disponible para realizar dicho diagnóstico se encuentra muy dispersa. En este trabajo, se describen las características más relevantes del software RUGOS, un programa de análisis fractal de imágenes de AFM de distribución gratuita bajo licencia Copyleft que puede ser ejecutado sobre MS-Windows o compilado para ser ejecutado bajo linux. Es. El software RUGOS, desarrollado por el grupo de películas delgadas de la Universidad del Valle, es una herramienta de apoyo al proceso de análisis de imágenes de AFM, cuyo código fuente y programa compilado, está disponible para todos los usuarios. Esto constituye entonces un software en constante procesos de desarrollo alimentado de la experiencia de uso de los investigadores.

PALABRAS CLAVE: AFM, Morfología, superficie, parámetros estadísticos.

FIGURA 6.7: Portada artículo sometido en *Revista Mexicana de Física*

Referencias

- [1] M. E. Gómez G. Campillo J.-G. Ramírez A. Hoffmann J. Guimpel, “Detailed magnetic and structural properties of exchange-biased $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ”, *Phys. Status Solidi C*, vol 4, Issue 11 pp. 4181-4187, Nov. 2007.
- [2] W. Román Acevedo, D. Rubi, F.G. Marlasca, F. Golmar, U. Lüders, J. Lecourt, J. Suñé, P. Levy, E. Miranda, “Modeling of the Major and Minor I-V Loops in $La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$ Films Using Asymmetric Logistic Hysteresis”, *2015 International Conference on Memristive Systems (MEMRISYS)*, pp. 8-10, Nov. 2015.
- [3] D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru and Ch. S. Hwang, “Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status”, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 75, 076502, pp. 1-31, June 2012.
- [4] J. Nogués and Ivan K. Schuller, “Exchange bias”, *J. Magn. Mater*, vol. 192, Issue 2, pp. 203-232, Feb. 1999.
- [5] P. G. De gennes, “Effects of double exchanges in magnetic crystals”, *Phys. Rev.*, vol. 118, number 1, pp. 141-142, April 1960.
- [6] G.H. Jonker, J.H. Van Santen, “Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure”, *Physica XVI*, vol. 16, Issue 3, pp. 337-349, March 1950.
- [7] G. H. Jonker, J. H. Van Santen, “Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure”, *Physica XVI*, vol. 16, Issue 7, pp. 599-600., June 1950.
- [8] R. Von Hemmont, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, “Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films”, *Phys. Rev. Lett* vol. 71, pp. 2331, Oct. 1993.
- [9] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, “Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive $La - Ca - Mn - O$ films”, *Science* vol. 264, issue 5157, pp. 413, April 1994.
- [10] L. Marín, J. -G. Ramírez, M. E. Gómez, A. Hoffmann, C. A. Quinayas, G. Bolaños, “Aproximación al efecto exchange bias en bicapas de $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3/La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ”, *rev. col. fis.*, vol. 39, No. 1, pp. 51-54, Abril 2007.
- [11] D. Niebieskikwiat and M. B. Salamon, “Intrinsic interface exchange coupling of ferromagnetic nano-domains in a charge ordered manganite”, *Phys. Rev. B*, vol 72, pp. 174422, Nov.2005.
- [12] G. H. Jonker and J. H. Van Saten, “Ferromagnetic Compounds of Mn with Perovskite Structure”, *Physica C*, vol. 16, no. 3, pp. 337-348, Mar. 1950.
- [13] G. E. Campillo, “Estudio de las propiedades magnéticas de películas delgadas epitaxiales de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ”, M.S. thesis, Dpt. Física, Universidad del Valle, Cali, Valle del Cauca, 2001.
- [14] C. Tsang, “Magnetics of small magnetoresistive sensors (invited)”, *J. Appl. Phys.*, vol. 55, no. 6, pp. 2226-2231, Apr. 1984.
- [15] E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo, “Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation”, *Phys. Rep.*, vol. 344, pp.1-153, Apr. 2001.
- [16] H. Boschker, M. Huijben, A. Vailionis, J. Verbeeck, S. van Aert, M. Luysberg, S. Bals, G. van Tendeloo, E P Houwman, G Koster, D H A Blank and G Rijnders, “Optimized fabrication of high-quality $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ thin films considering all essential characteristics”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, no. 20, pp. 205001-1 - 205001-9, Apr. 2011.

- [17] S. Majumdar, H. Huhtinen, T. Elovaara, P. Paturi, "Stronger Photo-Induced Effect in Epitaxial Thin Films of Small-Bandwidth Manganite $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ Compared to the Polycrystalline Bulk", *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 28, no. 1, pp. 197-201, Jan. 2015.
- [18] T. Elovaara, H. Huhtinen, S. Majumdar and P. Paturi, "Irreversible metamagnetic transition and magnetic memory in small-bandwidth manganite $Pr_{(1-x)}Ca_{(x)}MnO_3$ ($x = 0.0 - 0.5$)", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, no. 21, 216002-1 - 216002-10, May 2012.
- [19] S. Majumdar, H. Huhtinen, M. Svedberg, P. Paturi, S. Granroth and K. Kooser, "Persistent photoinduced magnetization in the coexisting spin-glass and ferromagnetic phases of $Pr_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$ thin film", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 23, no. 46, pp. 466002-1 - 466002-9, Nov. 2011.
- [20] S. Mercone, A. Wahl, C. Simon and C. Martin, "Nonlinear electrical response in a non-charge-ordered manganite: $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ", *Phys. Rev. B*, vol. 65, pp. 214428-1 - 214428-5, Jun. 2002.
- [21] A. P. Ramírez, "Colossal magnetoresistance", *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 9, no. 39, pp. 8171-8199, Sept. 1997.
- [22] Y. Tokura, "Fundamental Features of Colossal Magnetoresistive Manganese Oxides, Colossal Magnetoresistive Oxides", edited by Y. Tokura, Gordon and Breach, *Science Publishers*, 2000.
- [23] M. Uehara, S. Mori, C.H. Chen, S.-W. Cheong, "Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites", *Nature*, vol. 399, pp.560-563, Mar. 1999.
- [24] J. G. Ramírez, F. Pérez, M. E. Gómez, and P. Prieto, "Statistical study of AFM images on manganite thin Films", *phys. stat. sol. (c)*, vol. 1, no. S1, pp. S13-S16, Jul. 2004.
- [25] C. - W. Sánchez, J. - G. Ramírez, M. E. Gómez, W. Lopera, J. C. Caicedo, "Dependencia de Rugosidad de Escala con la Temperatura del Sustrato en Películas Delgadas de Manganitas", *Rev. Col. Fis.*, vol. 39, No. 1, pp. 131-134, Abr. 2007.
- [26] L. Marín M., "Caracterización Magnética y de Transporte de bicapas $FERROLa_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3/ANTIFERROLa_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ", Trabajo de grado, Físico, Universidad del Valle, Cali, Valle del Cauca, 2007.
- [27] L. Marín M., "Efectos de Interfaz en Bicapas $FerroLa_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3/AntiferroLa_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ", Tesis Maestría en Ciencias Física, Universidad del Valle, Cali, Valle del Cauca, 2011.
- [28] S. Diez P., Trabajo de grado. "Propiedades magnéticas y de magneto transporte de bicapas $ferroLa_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3/antiferroLa_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ", Trabajo de Grado, Físico, Universidad del Valle, Cali, Valle del Cauca, 2012.
- [29] L. M. Cuartas, "Producción y caracterización de tricapas Antiferro/Ferro/Antiferro del sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ con relación de espesores $AF10/F60/AF10$ y $AF60/F10/AF60$ ", Trabajo de Grado, Físico, Universidad del Valle, Cali, Valle del Cauca, 2012.
- [30] G.Campillo F., "Magnetic and structural study of exchange-biasing ferro-antiferromagnetic $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ manganite superlattices", Ph.D Thesis, Universidad del Valle, Cali, Valle del Cauca, 2006.
- [31] P. Schiffer, A. P. Ramírez, W. Bao and S.W. Cheong, "Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ", *Phys. Rev. Lett.* vol. 75, pp. 3336, Oct. 1995.
- [32] J. Dho, E. O. Chi, N. H. Hura, K. W. Lee, H. S. Oh, Y. N. Cho, "Two ferromagnetic transitions in $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ", *Solid State Commun*, vol. 123 pp. 441-444.2002.
- [33] M. Granada, "Transporte polarizado en espñ en nanoestructuras magnéticas a base de manganitas", *Tesis doctoral*, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 2007.
- [34] E. Dagotto, "Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance", *Springer-Verlag*, 2002.
- [35] G. Campillo, L. F. Castro, P. Vivas, E. Baca, P. Prieto, D. Arias, J. Santamaría, A. Berger, and S. D. Bader. "Direct growth of epitaxial $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ thin films", *Surface Review Letters*, vol. 2, Issue 9, pp. 1-4, Aug. 2002.
- [36] J. G. Ramírez, "Escalamiento y rugosidad superficial", Trabajo de grado, Universidad del Valle, Cali, 2004.
- [37] T. Tonogai, T. Satoh, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, "Spectroscopic study of photoinduced charge-gap collapse in the correlated insulators $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ", *Phys. Rev. B* vol. 62, no. 21, Dec. 2000.

-
- [38] S. Ishihara, J. Inoue and S. Maekawa, “Effective Hamiltonian in manganites: Study of the orbital and spin structures”, *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 8280 - 8286, April 1997.
 - [39] C. Zener “Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure”, *C. Phys. Rev.*, vol. 82, Iss. 3, pp. 403, May 1951.
 - [40] P. W. Anderson. and H. Hasegawa, “Considerations on Double Exchange”, *Phys. Rev.*, vol. 100, pp. 675, Oct. 1955.
 - [41] P.-G. de Gennes, , “Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals”, *Phys. Rev.*, vol. 118, pp. 141-154, April 1960.
 - [42] H. A. Jahn and E. Teller, “Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States, I. Orbital Degeneracy”, *Proc. Roy. Soc.*, vol. 161issue 905, pp. 220-235, July 1937.
 - [43] R. Englman “The Jahn-Teller effect in molecules and crystals”, John Wiley & Sons, New York, 1972.
 - [44] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral y Z. Arnold, “Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites”, *Nature*, vol. 386, pp. 256-259, March 1997.
 - [45] Y. Fan, K. J. Smith, G. Lupke, A. T. Hanbicki, R. Goswami, C. H. Li, H. B. Zhao and B. T. Jonker, “Exchange bias of the interface spin system at the Fe/MgO interface”, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, pp. 438-444, Jun. 2013.
 - [46] J. Nogués, D. Lederman, T. J. Moran, and Ivan K. Schuller, K. V. Rao, “Large exchange bias and its connection to interface structure in $FeF_2 - Fe$ bilayers”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 22, pp. 3186-3188, May 1996.
 - [47] R. Rana, P. Pandey, R. P. Singh and D. S. Rana, “Positive exchange-bias and giant vertical hysteretic shift in $La_{0.3}Sr_{0.7}FeO_3/SrRuO_3$ bilayers”, *Sci. Rep.*, vol. 4, no. 4138, Feb. 2014.
 - [48] S. M. Wu, Shane A. Cybart, P. Yu, M. D. Rossell, J. X. Zhang, R. Ramesh and R. C. Dynes, “Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic-field-effect device”, *Nat. Mater.*, vol. 9, pp. 756 - 761, Sept. 2010.
 - [49] S. M. Wu, Shane A. Cybart, D. Yi, James M. Parker, R. Ramesh, and R. C. Dynes, “Full Electric Control of Exchange Bias”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, 067202-1 - 067202-5, Feb. 2013.
 - [50] L. Marín M., “Caracterización Magnética y de Transporte de bicapas $FERROL_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3/ANTIFERROL_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ”, Trabajo de grado, Físico, Universidad del Valle, Cali, Valle del Cauca, 2007.
 - [51] J. Pan, Y.-C. Su, J.-G. Hu, “Asymmetric magnetization reversal behavior and noncollinear anisotropies in exchange-bias system”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 8, pp. 1622-1626, Apr. 2012.
 - [52] G. Chuan-Nana, W. Xian-Ganga, E. Pellegrinc, H. Zhi-Weid, Wen-I Liange, M. Brunsf, Z. Wen-Qina, D. You-Weia, “High coercivity in large exchange-bias $Co/CoO - MgO$ nano-granular films”, *Chin. Phys. B*, vol. 24, no. 3, pp. 034501-1 - 034501-6, Jan. 2015.
 - [53] W. H. Meiklejohn & C. P. Bean, “New Magnetic Anisotropy”, *Phys. Rev*, vol. 105, pp. 904, Feb. 1957.
 - [54] A. P. Malozemo, “Mechanisms of exchange anisotropy”, *J. of Appl. Phys.*, vol 63, no. 8, pp. 3874-3879, April 1988.
 - [55] D. Niebieskikwiat and M. B. Salamon, “Intrinsic interface exchange coupling of ferromagnetic nano-domains in a charge ordered manganite”, *Phys. Rev. B*, vol. 72, pp. 174422, Nov. 2005.
 - [56] S. Karmakar, S. Taran, Esa Bose, and B. K. Chaudhuri, C. P. Sun, C. L. Huang, and H. D. Yang, “Evidence of intrinsic exchange bias and its origin in spin-glass-like disordered $L_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ manganites ($L = Y, Y_{0.5}Sm_{0.5}$, and $Y_{0.5}La_{0.5}$)”, *Physical R.*, vol. 77, pp. 144409, April 2008.
 - [57] H. Wan-Guo , Z. Xiang-Qun , D. Hai-Feng , Y. Ren-Fu , T. Yan-Kun , S. Young and Ch. Zhao-Hua, “Intrinsic exchange bias effect in phase-separated $La_{0.82}Sr_{0.18}CoO_3$ single crystal”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 20, no. 44, pp. 445209 (5pp), Sept. 2008.
 - [58] D. P. Shoemaker, E. E. Rodriguez, and R. Seshadri, I. Sabaj Abumohor, “Intrinsic exchange bias in $Zn_xMn_{3-x}O_4$ ($x \leq 1$) solid solutions”, *Physical R. B*, vol. 80, pp. 144422, Oct. 2009.

- [59] L. Hui, S. T. Lim, J. F. Bi, and K. L. Teo, "Investigation on the antiferromagnetic component in the intrinsic exchange bias in structurally single phase Cr_2Te_3 thin film", *J. App. Phys.*, vol. 111, pp. 07D719-1 07D719-3, March 2012.
- [60] B. Cui, C. Song, G. Y. Wang, H. J. Mao, F. Zeng and F. Pan "Strain engineering induced interfacial self-assembly and intrinsic exchange bias in a manganite perovskite film", *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 2542, Aug. 2013.
- [61] P. T. Tho, D. H. Kim, T. L. Phan, N. V. Dang, B. W. Lee, "Intrinsic exchange bias and vertical hysteresis shift in $Bi_{0.84}La_{0.16}Fe_{0.96}Ti_{0.04}O_3$ ", *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 462, pp. 172-177, Sept. 2018.
- [62] A.-L. Barabási and H. E. Stanley, "Fractal concepts in surface growth", Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995.
- [63] R. P. Yadava S. Dwivedi, A. K. Mittal, M. Kumar and A. C. Pandey, "Fractal and multifractal analysis of LiF thin film surface", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 261, pp. 547-553, Aug 2012.
- [64] B. Bhushan, "Surface Roughness Analysis and Measurement Techniques", in Modern tribology handbook: Principles of tribology, chapter 2, Editor B. Bhushan, CRC press LLC, Dec. 2000.
- [65] D. Raoufi, F. Hosseinpanahi, "Surface Morphology Dynamics in ITO Thin Films", *J. Mod. Phys.*, vol. 3, pp. 645-651, Aug. 2012.
- [66] D. Raoufi, A. Kiasatpour, H. Reza Fallah and A. S. Hassan Rozatian, "Surface characterization and microstructure of ITO thin films at different annealing temperatures", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, pp. 9085-9090, Sept. 2007.
- [67] N. Tayebi, A. A. Polycarpou, "Modeling the effect of skewness and kurtosis on the static friction coefficient of rough surfaces", *Tribol. Int.*, vol. 37, pp. 491-505, June 2004.
- [68] A. Monemdjou, F. E. Ghodsi, , J. Mazloom, "The effects of surface morphology on optical and electrical properties of nanostructured AZO thin films: Fractal and phase imaging analysis", *Superlattices Microstruct.*, vol. 74, pp. 19-33, Oct 2014.
- [69] A. V. Singh, "Quantitative Characterization of the Influence of the Nanoscale Morphology of Nanostructured Surfaces on Bacterial Adhesion and Biofilm Formation", vol. 6, Issue 9, pp. e25029-1 e25029-9, Sept 2011.
- [70] K. H. Hamed, "Improved finite-sample Hurst exponent estimates using rescaled range analysis", *Water Resources Research*, vol. 43, pp. W04413-1 W04413-9, April 2007.
- [71] D. Raoufi and F. Hosseinpanahi, "The effect of film thickness on surface morphology of ITO thin films", *J. Theo. Appl. Phys.*, vol. 7, iss. 21, pp. 2-8, May 2013.
- [72] S. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. Stanley, H. Stanley, "X-ray and neutron scattering from rough surfaces", *Phys. Rev. B*, vol. 38, number 4, Aug 1988.
- [73] K. Arakawa and E. P. Krotkov, "Estimating fractal dimension from range images of natural terrain", *Proc of International Conference on Intelligent Robots and Systems*, pp. 1364-1370, July 1991.
- [74] P. Cristea, "An Efficient Algorithm for Measuring Fractal Dimension of Complex Sequences", *Proc. IAFIA*, pp. 121-124, 2003.
- [75] A. Napolitano, S. Ungania and V. Cannata, "Fractal Dimension Estimation Methods for Biomedical Images", in MATLAB - A Fundamental tool for Scientific computing and Engineering applications: Volume. 3, editor Vasilios N. Katsikis, pp. 161-178, Sept. 2012.
- [76] I. N. Carvajal, "Medida del espectro de la rugosidad y de la dimensión fractal a escalas nano y micrométricas mediante técnicas AFM (Microscopio de fuerzas atómicas)", Tesis de Master, Universidad de Murcia, Junio 2008.
- [77] F. C.-De la Torre, J. I. González-Trejo, C. A. Real-Ramírez and L. F. Hoyos-Reyes, "Fractal dimension algorithms and their application to time series associated with natural phenomena", *J. Phys.: Confe. Ser.*, vol 475, 012002 pp. 2-10, Nov. 2013.
- [78] R. R. L. De Oliveira, D. A. C. Albuquerque, T. G. S. Cruz, F. M. Yamaji and F. L. Leite, "Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications in Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale", Editor Victor Bellitto, pp. 147-174, March 2012.

-
- [79] F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter & R. M. Tromp, "Growth dynamics of pentacene thin Films", *NATURE*, vol. 412, pp. 517-520, Aug. 2001.
 - [80] M. Pelliccione and L. Toh-Ming, "Evolution of Thin Film Morphology Modeling and Simulations", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
 - [81] J. G. Oliveira, J. F. F. Mendes and G. Tripathy, "Roughness of Sandpile Surfaces J", *Phys. Rev. E*, vol. 69, pp. 031105, March 2004.
 - [82] A. Keller, S. Facsko, and R. Cuerno, "Numerical Integrator for Continuum Equations of Surface Growth and Erosion, in Computational Nanotechnology Modeling and Applications with MATLAB", chapter 5, Edited by Sarhan M. Musa, CRC press LLC, pp. 189-21, Dec 2011.
 - [83] R. Cuerno, K. B. Lauritsen, "Renormalization-group analysis of a noisy Kuramoto-Sivashinsky equation", *Phys Rev E (Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics.)*, vol 52, issue 5, pp. 4853-4859, Nov 1995.
 - [84] E. Vivo, "Generic Scale Invariance In Continuum Models of Two-Dimensional Surfaces", Tesis Doctoral Universidad Carlos III De Madrid, Leganes, 2014.
 - [85] K. Chang Jung, Ch. I-Wei, "Effect of top electrode on resistance switching of $(Pr, Ca)MnO_3$ thin films, Thin Solid Films", vol. 515, iss. 4 pp. 2726-2729, Dec. 2006.
 - [86] Y. Nishi, T. Suzuki, H. Koyama, M. Fujimoto, "Local epitaxial growth of $(Pr_{0.7}Ca_{0.3})MnO_3$ thin films on (111)-oriented polycrystalline Pt electrodes", *J. Cryst. Growth*, vol. 299, Issue 1, pp. 63-69, Feb. 2007.
 - [87] M. Fujimoto and H. Koyama, Y. Nishi and T. Suzuki, S. Kobayashi, Y. Tamai, and N. Awaya, "Crystallographic Domain Structure of an Epitaxial $(Pr_{0.7}Ca_{0.3})MnO_3$ Thin Film Grown on a $SrTiO_3$ Single Crystal Substrate", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90 pp. 2205-2209, July 2007.
 - [88] C. C. Wang and L. W. Zhang, "Polaron relaxation related to localized charge carriers in $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ ", *New J. Phys.*, vol. 9, pp. 210, July 2007.
 - [89] M. Shah, M. Nadeem, and M. Atif, "Dielectric relaxation with polaronic and variable range hopping mechanisms of grains and grain boundaries in $Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ ", *J. phys.*, vol. 112, pp. 103718, Oct. 2012.
 - [90] D. Rubi, C. Frontera, J. Nogues and J. Foncuberta, "Enhanced ferromagnetic interactions in electron doped $Nd_xSr_{2-x}FeMoO_6$ double perovskites", *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, pp. 3173, April 2004.
 - [91] V. TaPhuoc, R. Sopracase, G. Gruener, J. C. Soret, F. Gervais, A. Maignan, C. Martin, "Charge ordering and phonon anomalies in $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ", *Mat. Sci. Eng. B*, vol. 104 iss. 3, pp.131-136, Nov. 2003.
 - [92] T. Elovaaara, T. Ahlqvist, S. Majumdar, H. Huhtinen, P. Paturi, "Melting of the charge-ordered state under substantially lower magnetic field in structurally improved $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3(x = 0.3 - 0.5)$ thin films", *J. Mag. Mag. Mat.*, vol. 381, pp.194-202, Jan. 2015.
 - [93] L. Marín M. Control de las propiedades eléctricas y magnéticas en nanoestructuras de manganitas de valencia mixta, Universidad de Zaragoza, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, España, 2014.
 - [94] M. Birkholz, "Thin Film Analysis by X-Ray Scattering", Ed. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
 - [95] S. Foner, "Vibrating Sample Magnetometer", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 27, Iss. 7, p. 548, April 1956.
 - [96] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, Iss.9, pp. 930-933, Mar 1986.
 - [97] G. Schmalz, "Über Glatte und Ebenheit als physikalisches und physiologisches Problem", *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure*, pp. 1461-1467, Oct 1929.
 - [98] R. Howland and L. Benatar, "A Practical Guide To Scanning Probe Microscopy", Editor Christy Symanski, Copyright c 1993-2000 by ThermoMicroscopes, March 2000.
 - [99] I. Horcas et al, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology", *Rev. Sci. Instrum.* Vol 78, pp. 013705, Jan. 2007.

-
- [100] T. Haider, "An Overview of Theoretical Models of Exchange Bias Mechanism", *Int. J. Ing. Comput. Sci.*, Vol 6, Issue 4 pp. 20957-20962, April 2017.
- [101] B. Cui, C. Song, G. Y. Wang, H. J. Mao, F. Zeng, and F. Pan, "Strain engineering induced interfacial self-assembly and intrinsic exchange bias in a manganite perovskite film", *Sci. Rep.*, vol. 3 number 2542, pp. 1-6, Aug. 2013.
- [102] M. Kiwi, "Exchange bias theory", *J Magn Magn Mater*, vol. 234, Issue 3 pp.584-595, Sept. 2001.
- [103] P. K. Manna, S.M.Yusuf, "Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity", *Physics Reports*, vol. 535, Issue 2, pp.61-99, Feb. 2014.
- [104] W. Zhanga, K. M. Krishnan, "Epitaxial exchange-bias systems: From fundamentals to future spin-orbitronics", *Mater. Sci. Eng. R* vol. 105, pp. 1-20, July 2016.
- [105] G. A. Pérez Alcázar y H. D. Colorado Restrepo, "Difracción de Rayos X y el Método Rietveld, Teoría y software de refinamiento", *Programa Editorial Universidad del Valle*, Colección Notas de Clase, Marzo 2012.

Abreviaturas y Símbolos

Tabla 7.1 Abreviatura usadas en el texto

Abreviatura	Significado
AF	Antiferromagnético
AFM	Microscopia de Fuerza Atómica
CVD	Deposición química de vapor
DRX	Difracción de rayos X
EB	Anisotropía de intercambio (<i>Exchange Bias</i>)
EDS/EDX	Espectroscopía de energía dispersiva
FC	Enfriamiento con campo magnético aplicado
FM	Ferromagnético
LCMO7	$La_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$
MBE	Epitaxia de haz molecular
MvsH	Magnetización en función del campo magnético aplicado
MvsT	Magnetización en función de la temperatura
PCMO2	$Pr_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$
PLD	Depósito por Láser pulsado
PPMS	Equipo de medida de propiedades físicas
PVD	Deposito físico en fase gaseosa
RF	Radio frecuencia
RMS	Raíz media cuadrática
RRX	Reflectividad de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SMD	Semiconductor magnético diluido
SPM	Microscopía con sonda exploradora
UV-Vis	Ultravioleta visible
VSM	Magnetómetro de muestra vibrante
ZFC	Enfriamiento sin campo magnético aplicado

Tabla 7.2 Símbolos usadas en el texto

Símbolo	Cantidad Física	Unidades
T_A	Temperatura de recocido	K
T_c	Temperatura de Curie	K
T_d	Temperatura de deposito	$^{\circ}C$
t_A	Tiempo de recocido	s
t_d	Tiempo de deposito	s
α	Expoenente de de rugosidad o coeficiente hurst	-
β	Coeficiente de crecimiento	-
z	Coeficiente de crecimiento	-
R_a	Rugosidad media	nm
R_q	Rugosidad cuadrática media	nm
R_{sk}	Oblicuidad	-
R_{ku}	Curtosis	-
E_g	Brecha de energía	eV
κ	Coeficiente de extinción	-
λ	Longitud de onda	nm
$\phi_{\parallel}$	Tamaño de cristalito paralelo	nm
$\phi_{\perp}$	Tamaño de cristalito perpendicular	nm
L_x	Ensanchamiento por tamaño de cristalito	-
V	Volumen celda unidad	$\text{\AA}^3$
d_{hkl}	Distancia entre planos hkl	$\text{\AA}$ ó nm
θ_{hkl}	Ángulo correspondiente al plano hkl	$^{\circ}$
θ_c	Ángulo critico	$^{\circ}$
θ_m	Áng. del pico de interferencia de máximo local	$^{\circ}$
m	Orden de las oscilaciones de Kiessig	-
τ	Espesor de la película	nm
ρ	Densidad	g/cm^3
δ	Parámetro para determinar la densidad	rad
Z	Número atómico	-
n	Índice de difracción	-
D	Tamaño de grano	nm
L	Tamaño de ventana	μm
σ	Rugosidad	nm
$\xi_{\parallel}$	Longitud de correlación lateral	nm
H_c	Campo magnético coercitivo	Oe
M_r	Magnetización remanente	emu/gr ó emu/cm^3
M_s	Magnetización de saturación	emu/gr ó emu/cm^3
H_{EB}	Campo magnético de anisotropía unidireccional	Oe ó T