

Modelamiento y simulación de propiedades magnéticas y de transporte de bicapas del compuesto tipo manganita ($\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$) utilizando el método de Monte Carlo

Por

Alejandro Ramírez García

**Trabajo de investigación para optar el título de Maestría en Ingeniería
Automatización Industrial**

Directora

M. Sc Elisabeth Restrepo Parra

**Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Computación
2009**

Contenido

AGRADECIMIENTOS	4
TABLA DE NOMENCLATURA	5
INTRODUCCIÓN	6
Capítulo 1	8
ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE.....	8
1.1 ANTECEDENTES	8
1.2 ESTADO DEL ARTE	10
Capítulo 2	13
<i>MARCO TEÓRICO</i>	13
2.1 Estructuras de las Manganitas	13
2.2 Procesos de Intercambio	14
2.2.1 Superintercambio	14
2.2.2 Doble Intercambio	14
2.2.3 Integrales de Intercambio	16
2.3 Transiciones de Fase	18
2.4 Modelos para la descripción de las manganitas	20
2.4.1 Interacción Coulombiana	20
2.4.2 Términos de Heisenberg	21
2.4.3 Interacciones Electrón- Fonón	22
2.4.4 Hamiltoniano Completo	22
2.5 Magnetorresistencia Colosal	23
2.6 Propiedades de los compuestos $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$	24
2.6.1 Propiedades Magnéticas	24
2.6.2 Propiedades Eléctricas	24
2.7 Películas delgadas magnéticas	26
2.8 Bicapas magnéticas	26
2.8.1 Exchange bias	27
2.9 Modelos computacionales para la simulación de sistemas magnéticos	28
2.9.1 Modelo de Ising	28
2.9.2 Modelo de Heisenberg	29
2.9.2.1 Modelo clásico	29
2.9.2.2 Modelo cuántico	30
2.9.3 Técnicas de modelamiento para determinar propiedades de materiales	30
2.9.4 Método de Monte Carlo	32
Capitulo 3	36
<i>MODELOS COMPUTACIONALES</i>	36
3.1 Construcción de la Monocapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	36
3.2 Construcción de la Monocapa $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$	37
3.3 Construcción de la Bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$	38
3.4 Implementación del Hamiltoniano	39

3.5 Cálculo de observables.....	41
3.6 Modelo híbrido de Kronig – Penney para la CMR.....	42
3.7 Modelo de Kiwi para determinar el Exchange bias.....	46
3.8 Diseño de la interfaz.....	46
3.9 Prueba del generador de números aleatorios	50
Capítulo 4.....	52
<i>Resultados y análisis</i>	52
4.1 Interfaz gráfica.....	52
4.2 Propiedades magnéticas en función de la temperatura para la monocapa	53
4.2.1 Propiedades magnéticas en función de la temperatura variando el espesor (d)	54
4.2.2 Propiedades magnéticas en función de la temperatura variando el sustrato (L)	56
4.2.3 Propiedades magnéticas en función de la temperatura variando el campo magnético (H)	59
4.3 Propiedades magnéticas en función del campo magnético para la monocapa ...	61
4.4 Propiedades eléctricas de la monocapa	62
4.5 Propiedades magnéticas de la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$	63
4.5.1 Propiedades magnéticas de la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ en función de la temperatura	64
4.5.2 Propiedades magnéticas en función del campo magnético para la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$	65
Capítulo 5.....	68
<i>Conclusiones y Perspectivas</i>	68
Bibliografía	71

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a la docente Elisabeth Restrepo Parra, por su alentador compromiso y apoyo en la ejecución de este trabajo investigativo. También quiero resaltar calidad y el talento de los integrantes del grupo de investigación “Desarrollo de Nuevos Materiales” quienes hicieron valiosos aportes durante la investigación en diversas áreas del conocimiento.

TABLA DE NOMENCLATURA

PARÁMETRO	SÍMBOLO
Magnetorresistencia Gigante	GMR
Magnetorresistencia Colosal	CMR
Ferromagnético	FM
Antiferromagnético	AFM
Magnetorresistencia	MR
Superintercambio	SE
Doble Intercambio	DE
Integral de Intercambio	J
Hamiltoniano	H
Temperatura de Curie	T_c
Temperatura de Neel	T_N
Espín	S
Polarización de Intercambio (Exchange Bias)	H_E
Campo Coercitivo	H_c
Sustrato de la muestra	L
Espesor de la muestra	d
Monte Carlo	MC
Pasos de Monte Carlo	MCS
Energía	E
Calor Específico	C
Magnetización	M
Susceptibilidad Magnética	X
Resistividad	ρ
Espesor capa ferromagnética	d_f
Espesor capa antiferromagnética	d_a
Espesor crítico	d_c

INTRODUCCIÓN

El material $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ está clasificado como una manganita del tipo perovskita. Este clase de materiales responden a la fórmula $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, donde A es una tierra rara y B es un metal divalente (elementos ubicados en el grupo II de la tabla periódica). El número de investigaciones científicas dedicadas al estudio de las propiedades de las manganitas se ha incrementado en los últimos años. Este aumento se debe a que estos materiales exhiben un comportamiento interesante ante variaciones de parámetros externos como temperatura y campos magnéticos aplicados.

Para explicar el peculiar comportamiento de las manganitas, y en particular sus interacciones atómicas se deben estudiar los procesos de intercambio utilizando modelos como superintercambio y doble intercambio. En el material $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, el manganeso, encargado de otorgar las propiedades magnéticas, puede estar presente en forma de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . Estos modelos de intercambio dan una descripción de cómo interactúan estos iones.

Por otro lado, uno de los fenómenos más estudiados en las manganitas es la magnetorresistencia gigante y colosal (GMR y CMR), las cuales consisten en un cambio considerable de la resistividad del material al aplicarle pequeños campos magnéticos. Este fenómeno, es muy estudiado puesto que le otorga a estos materiales excelentes características de transporte eléctrico y hace que se consideren de gran interés tecnológico con aplicaciones en computación, almacenamiento, recopilación y transporte de datos, atendiendo las necesidades actuales de miniaturización de la tecnología.

Además del fenómeno de la magnetorresistencia, existen otras magnitudes físicas de gran interés que describen el comportamiento magnético de un sistema como son: la magnetización, la energía interna, el calor específico, la susceptibilidad magnética y la resistividad. Observando la evolución de dichas magnitudes ante cambios de la temperatura, el campo magnético aplicado y la estequiometría, se pueden hacer diagramas de fase, para analizar los fenómenos críticos que puedan existir en el sistema.

Para realizar un adecuado análisis de estos materiales se debe estudiar como es el proceso de interacción entre átomos vecinos. Esto se ha logrado vía conocimiento de las integrales de intercambio que dan información sobre la interacción magnética entre dichos átomos, y que sirven para describir la energía del sistema a través de su Hamiltoniano. Posterior a la formulación del

Hamiltoniano, se pueden emplear los modelos de Ising y Heisenberg con el fin de realizar un ordenamiento de los espines del sistema.

Una de las técnicas computacionales más útiles y que de un mejor desempeño para simular sistemas magnéticos es el Método de Monte Carlo, en donde los procesos estadísticos están controlados por medio de la generación de números aleatorios. Se propone llevar a cabo esta simulación empleando el lenguaje de programación orientada a eventos Visual Basic que ofrece muchas ventajas debido a su capacidad gráfica y que además permite desarrollar aplicaciones complejas en poco tiempo. Se tendrá como software de apoyo para realizar las simulaciones, el lenguaje Matlab, por su versatilidad.

El modelo de un sistema es el primer paso para realizar un buen control y automatización del mismo. En este trabajo se propone dar un aporte a la investigación del crecimiento de bicapas de películas delgadas de los materiales ($\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$), recurriendo a la simulación de sus propiedades magnéticas, que actualmente en Ingeniería son de gran importancia para predecir comportamientos y buscar aplicaciones de interés tecnológico importantes como lo son las válvulas de espín, almacenamiento y transporte de datos entre otras, que hacen parte de la espintrónica. Además, se propone el diseño de una interfaz gráfica amigable que facilite el proceso de modelamiento y que presente los resultados de una manera organizada y de fácil entendimiento para el usuario.

Capítulo 1

ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

1.1 ANTECEDENTES

Los estudios sobre manganitas iniciaron en el año 1950, Jonker y Van Santen [1]. Realizaron investigaciones con $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$, $(\text{La, Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$. El principal resultado presentado, fue la presencia de ferromagnetismo. Ellos definieron las manganitas como: “compuestos que contienen iones Mn trivalente y tetravalente”. También encontraron que las manganitas cristalizan en estructura cúbica tipo perovskita. Otro resultado importante de este trabajo fue la medición de la temperatura de Curi para muestras con exceso de oxígeno. En estos primeros estudios la fase ferromagnética (FM) fue atribuida a una interacción de intercambio positivo. Posteriormente esta teoría fue reemplazada por la del doble intercambio.

En un trabajo posterior algunos meses después, Van Santen y Jonker en 1950 [2] reportaron conductividad en manganitas, encontrando anomalías en la conductividad a la temperatura de Curie. En 1954 Volger [3] escribió acerca de las manganitas cuando están en estado FM, que mostraban una notable disminución de la resistividad en presencia de campos magnéticos. El autor estudió cambios en la resistencia para muestras de $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ a diferentes temperaturas. En 1955 Wollan y Koehler [4] emplearon difracción de neutrones para estudiar la estructura de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, en un completo rango de composiciones. Ellos fueron los primeros en emplear estas técnicas para estudiar magnetismo en materiales. Encontraron también que además de las fases FM reportadas anteriormente, se presentaron muchas otras fases antiferromagnéticas (AFM) e incluso reportaron en algunos casos evidencia de ordenamiento de carga (CO). En 1956 Jonker [5] reportó el estudio experimental del parámetro de red como una función del dopaje, mostrando para el caso de LaCaMnO_3 , que a grandes cantidades de La, la red se distorsiona, lo que no sucede cuando se incrementa la cantidad de Ca. Estas distorsiones se asociaron con el efecto Jan Teller. W. Searle y G. Matsumoto [6] en 1970 incluyeron el reporte de propiedades de la manganita $(\text{La,Pb})\text{MnO}_3$ que tienen una temperatura de Curi alta, además de un estudio teórico experimental mas detallado de este material.

En 1979 Jirák y Pollert [7] estudiaron otras manganitas populares como $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Ellos emplearon técnicas de difracción de rayos X y difracción de neutrones para estudiar su estructura y sus propiedades magnéticas. Se

reportaron una serie de desviaciones de la estructura cúbica dependiendo del valor de x . Un incremento en las actividades de investigación en manganitas comenzó en 1990 debido a que se observó una gran magnetorresistencia (MR), la magnetorresistencia fue encontrada especialmente en películas delgadas de materiales con propiedades magnéticas. Por esta razón gran parte de la comunidad científica se dedicó al estudio tanto teórico como experimental de diferentes tipos de manganitas en forma de películas delgadas, multicapas, nanopartículas, superredes, etc. Estudiando propiedades magnéticas y de transporte tales como magnetización, susceptibilidad, calor específico, resistividad, curvas de histéresis, Magnetorresistencia gigante (GMR) y magnetorresistencia colosal (CMR) en función de parámetros externos tales como temperatura, campo magnético y parámetros del proceso como la presión.

Michael Ziese en 1998 [8] estudió la resistividad a altas temperaturas de películas delgadas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ crecidas epitaxialmente sobre diferentes sustratos, allí se presenta el efecto polar iónico en la resistividad. V. Moshnyaga en 2000 [9] preparó películas delgadas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ por una técnica no tradicional de deposición por solución metalográfica en aerosol. Las muestras presentaron transición metal-aislador a temperaturas entre 150-250 K y una MR máxima entre 160% y 1400% para campos magnéticos de 5 T. también se encontró magnetorresistencia del 105% en multicapas (10nmx10nm) de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{LaMnO}_3$, se encontró que las propiedades de magnetotransporte dependen de la microestructura de las películas. V. K. Vlasko-Vlasov en 2000 [10] estudió la presencia de inhomogeneidades en películas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, a temperaturas por debajo de 105 K se observó influencia de estas inhomogeneidades en las propiedades magnéticas y eléctricas. I. N. Krivorotov en 2001 [11] en compañía de su grupo de trabajo crecieron superredes de $[\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3]$ (3 nm)x10 por la técnica de molecular beam epitaxy asistida por ozono, sobre sustratos de SrTiO_3 (100). Ellos encontraron que la interacción del intercambio en la interfase AFM/FM actúa como un campo magnético efectivo que influencia directamente las propiedades de transporte y la CMR de las manganitas. L. M. Wang y sus colaboradores en 2001 [12] estudiaron la resistividad a bajas temperaturas de películas epitaxiales de alta calidad de óxidos de manganeso dopados. Ellos explicaron los resultados por el modelo de colapso de densidad de portadores. También observaron una fuerte dependencia de la MR con respecto al campo magnético. M. Bibes en el 2002 [13] estudió la dependencia de las propiedades de magnetotransporte como una función del espesor de películas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas epitaxialmente sobre sustratos monocristalinos de SrTiO_3 , LaAlO_3 y NdGaO_3 , encontrando que el comportamiento magnético del material en forma de películas delgadas difiere del material en bloque. J. Klein y sus colaboradores en 2002 [14] midieron la MR de películas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre sustratos de SrTiO_3 tanto en forma paralela como perpendicular a la muestra con el fin de estudiar la anisotropía en las propiedades de transporte. D. Rubi en 2002 [15] preparó películas delgadas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ por la técnica de deposición por láser pulsado, estudiando las

propiedades estructurales y de transporte, cuando estas son crecidas sobre diferentes sustratos, y como multicapas conformadas por diferentes materiales. M. Ziese en 2003 [16] estudió las propiedades microestructurales, magnéticas y de transporte de película de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ crecidas epitaxialmente sobre sustratos de SrTiO_3 . Los estudios se realizaron como una función del espesor. Películas con espesor grande presentan propiedades similares a las del material en bloque. Se encontró además que el estado aislante es una propiedad de las películas de manganitas con estrés homogéneo. M. Malfait en 2003 [17] estudió propiedades magnéticas y de transporte de películas epitaxiales de manganitas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (x aprox. 0.5) crecidas por deposición pulsada por láser. La composición de $x=0.5$ está situada entre el comportamiento FM y AFM, aislante y metal del material a bajas temperaturas. Las películas se convierten en metálicas cuando se aplican campos magnéticos altos. Sin embargo, la resistividad cae hasta seis órdenes de magnitud a 50 K y 12 T.

1.2 ESTADO DEL ARTE

En los últimos años se han presentado en la literatura diversos reportes sobre estudios de las propiedades magnéticas y de transporte de estos materiales, de tipo teórico y experimental. S. Mercone y sus colaboradores en 2005 [18] estudiaron la resistividad de películas delgadas de $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3$ con $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$, en un amplio rango de temperaturas. En este trabajo se compara la resistividad con películas crecidas por diferentes técnicas y sobre diferentes sustratos, permitiendo analizar muestras con diferente grado de desorden. C. Christides y sus colaboradores en 2007 [19] realizaron diferentes estudios para analizar el efecto del estrés epitaxial y la distorsión de la red sobre el mecanismo de Exchange bias observado en multicapas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3(\text{FM})/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (AFM) por debajo de temperaturas de 80 K, demostrando que el Exchange bias se relaciona con la acomodación de los átomos en la red. V. Markovich [20] estudió las propiedades de transporte de películas delgadas de $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ con espesores de 15 y 300 nm y se confrontaron con las propiedades de monocristales en bloque, de la misma composición. Las películas exhibieron una variedad de estados meta-estables resistivos. Los resultados son interpretados en el contexto de separación de fases.

Pero los esfuerzos de los científicos también se han enfocado a la realización de modelos y trabajos teóricos con el fin de comprender el comportamiento de las manganitas especialmente en forma de películas delgadas. Inicialmente el modelo más empleado fue el modelo Ising junto con el método de Monte Carlo. Y. Laosiritaworn en 2004 [21] empleó simulaciones Monte Carlo y análisis de campo medio para observar el comportamiento de películas delgadas Ising con estructuras cúbicas como una función de la temperatura y el espesor, especialmente en la región crítica. Encontraron que el comportamiento magnético

cambia de 2d a 3d con incremento del espesor de la película. A. Oubelkacem en 2004 [22] empleó la teoría de campo efectivo las propiedades magnéticas de la superred Ising consistente en dos materiales FM A y B con capas con acoplamiento AFM en las interfaces. A. De Virgiliis en 2005 [23] realizó estudios de interfases en sistemas Ising confinados con campos superficiales compitiendo. Esto sucede cuando se aplican campos magnéticos en los lados opuestos de las paredes de los dominios a lo largo de determinada dirección. Fortunato Silva de Menezes en 2005 [24] estudió los patrones de los dominios magnéticos y de las propiedades termodinámicas de películas delgadas magnéticas con anisotropía perpendicular. Por medio del método de Monte Carlo se calcularon funciones de correlación espacial, calor específico, susceptibilidad magnética y patrones de dominios como una función de la temperatura. B. J. Schulz en 2005 [25] empleó simulaciones extensivas Monte Carlo, para estudiar la transición de localización y deslocalización de una película delgada Ising con paredes compitiendo antisimétricamente para un conjunto de parámetros donde la transición es fuertemente de primer orden. G. Álvarez en 2006 [26] hizo simulaciones Monte Carlo y el modelo orbital dos e_g para manganitas. Se introduce la estabilidad de los estados aislantes ferromagnéticos de tipo CE y A. cuando se presenta desorden en el super-intercambio entre los espines localizados t_{2g} . F. L. Tang en 2006 [27] presentó una simulación para distribución atómica y estructura local en $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Encontró que el ordenamiento de La/Ca a lo largo con Mn^{3+} y Mn^{4+} es mas energéticamente favorable que el desordenamiento de La/Ca a bajas temperaturas entre 0 y 50 K. P. Cossio en 2006 [28] estudió las propiedades magnéticas y el comportamiento crítico de películas delgadas FM cúbicas simple. Ellos simularon películas de $L \times L$ dimensiones con condiciones de frontera cuasi-libres, con base en el método de Monte Carlo y el modelo Ising de interacción vecinos más próximos. Los estudios revelaron una fuerte dependencia de los exponentes críticos y la temperatura crítica con respecto al espesor de las películas. T. Iwashita y sus colaboradores en 2007 [29] realizaron modelos Ising de sistemas con interacción de espines de dos y tres y cuatro-cuatro sitios para determinar la magnetización, el calor específico y la temperatura de Curi, por medio de Modelos Monte Carlo. Ezequiel V. Albano en 2007 [30] desarrolló modelos 2-D de sistemas magnéticos Ising confinados en una geometría $L \times d$ ($L \ll d$) en presencia de campos magnéticos actuando en direcciones opuestas de d , exhibiendo una interfase entre dominios con diferentes orientaciones que corren paralelas a las paredes. J. Mazo-Zuluaga y J. Restrepo en 2006 [31] realizaron estudios de propiedades magnéticas de películas delgadas de magnetitas por medio del método de Monte Carlo y el modelo Ising. Las películas tenían dimensiones $L \times L \times d$ y se emplearon condiciones de frontera semi-periódicas. Los resultados presentan una dependencia de la ley de potencia de la temperatura crítica con el espesor de las películas delgadas. A. Zaim en 2007 [32] simuló por el método de Monte Carlo para estudiar la influencia de los efectos superficiales en el comportamiento crítico de películas magnéticas Ising con espín $1/2$ sobre una estructura cúbica simple. Se derivaron los diagramas de base a partir de los exponentes críticos en el caso de una superficie perfecta, en tales películas la

temperatura crítica se puede correr a la izquierda o a la derecha con respecto al material en bloque. J.B. Santos-Filho en 2007 [33] utilizó el algoritmo de Wolf para simular la dinámica de un sistema Ising de una red cúbica. Ellos obtuvieron cantidades termodinámicas tales como magnetización y susceptibilidad, estimando los valores de las temperaturas críticas.

La mayoría de las investigaciones que se han realizado para entender los sistemas de bicapas magnéticas han sido experimentales. Sin embargo, el experimento por sí solo no es suficiente, ya que el modelamiento teórico es esencial y necesario para un completo entendimiento del comportamiento fenomenológico de las bicapas magnéticas, no sólo porque permite estudiar las bases matemáticas y físicas para su comprensión sino también porque reducen tiempo y costo en la realización de experimentos.

En la actualidad se encuentran muy pocos trabajos teóricos que describan las propiedades termodinámicas e histeréticas de los sistemas de bicapas magnéticas. Entre las últimas publicaciones teóricas está el trabajo de Aladyshkin [46] que utiliza el modelo matemático de Ginzburg-Landau para encontrar la dependencia de la temperatura crítica en función del campo magnético aplicado a las películas delgadas y el trabajo de Kirkpatrick [35] que utiliza un modelo matemático de teoría de campo efectivo cuántico para el estudio de los fenómenos críticos. Aunque son muchos los estudios para explicar el fenómeno de Exchange Bias, todavía se tienen muchas dudas teóricas sobre el modelamiento que se ha propuesto. Revisando la bibliografía existente se puede concluir que son necesarios más trabajos teóricos para entender los fenómenos que ocurren con los sistemas de bicapas magnéticas.

Teniendo en cuenta esta necesidad y motivados por los trabajos simulacionales de Laosiriataworn [36] en donde se estudian las propiedades críticas de las películas ferromagnéticas, de García [37] y de Iglesias [38] donde se estudian las propiedades histeréticas de las nanopartículas magnéticas, y de Kiwi [39] en el que se analiza el fenómeno de Exchange bias para bicapas magnéticas de FeF₂(110)/Fe, se ha decidido estudiar, utilizando el método Monte Carlo, las propiedades magnéticas e histeréticas de los sistemas de películas delgadas.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Estructuras de las Manganitas

Las Manganitas son óxidos con estructura perovskitas cuya fórmula general es $A_{1-x}B_xMnO_3$ (ABX_3), en donde A es una tierra rara, B es un metal divalente (Ca, Sr, Ba, Pb) y $0 < x < 1$. La estructura de estos materiales se presenta en la Fig. 2.1. La molécula de manganeso se ioniza dependiendo de la estequiometría entre la tierra rara y el compuesto metálico. En particular para el compuesto de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, la molécula de manganeso se ioniza en Mn^{3+} con cuatro electrones y Mn^{4+} con tres. Los electrones de estos iones se distribuyen en el orbital d que esta cinco veces degenerado. Las Manganitas exhiben interesantes características de magnetotransporte y competencias de fase, lo cual ha promovido un amplio estudio de sus propiedades magnéticas. Estas propiedades, a su vez, dependen de tres factores:

- La estequiometría, que originan fases ferromagnéticas (FM) o antiferromagnéticas (AFM) [40].
- El comportamiento con respecto a la temperatura.
- El campo magnético aplicado.

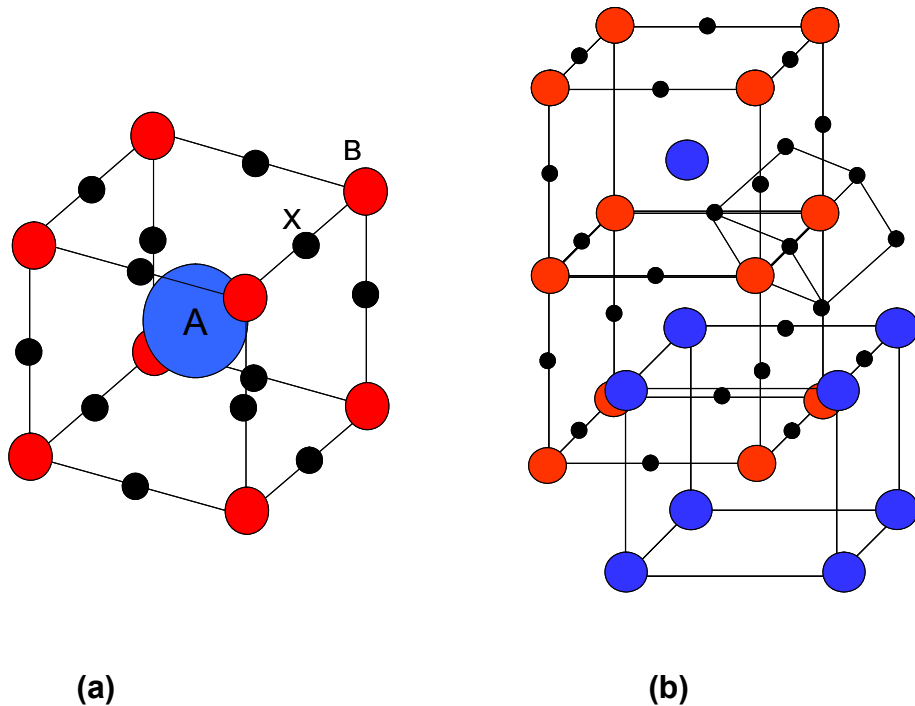


Figura 2.1 (a) Estructura de una celda unitaria de la manganita $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. (b) Estructura cristalina extendida.

2.2 Procesos de Intercambio

Un proceso de intercambio es la manera en que internamente los átomos vecinos de un compuesto, comparten electrones entre sí. Para explicar algunas de las propiedades de magnetotransporte que se presentan en las manganitas, se han propuesto varios modelos; dos de ellos son los modelos de Súperintercambio (SE) y Doble Intercambio (DE), por sus siglas en inglés.

2.2.1 Superintercambio

Se le denomina súperintercambio a la interacción que ocurre entre iones magnéticos mediada por los electrones del vecino común no magnético. Para que pueda existir súperintercambio, los iones de los diferentes compuestos deben cumplir ciertas condiciones. El ión que hace de “puente” entre los iones magnéticos, debe tener una configuración orbital p y estar en el estado base. Este ión trasfiere un electrón al ión magnético, haciendo que este último quede en un estado excitado; dicho electrón conserva su orientación espinorial [41]. Este intercambio hace que el estado base del ión magnético sea una mezcla de orbitales atómicos; esta mezcla de estados excitados es la responsable de las propiedades magnéticas del sistema. Por último se deben cumplir ciertas condiciones de simetría para que el intercambio sea posible; siendo una de ellas, que la función de onda del ión “puente” debe ser ortogonal a la función de onda del compuesto magnético.

Se supone, que los átomos están lo suficientemente separados para asegurar que la única interacción física relevante es el intercambio entre dos electrones, impuesto por el principio de exclusión Pauli. Para permitir el salto de los electrones de un lugar a otro, se supone que ellos pueden crear bandas en el sólido. El electrón forma un aislante (magnético) solo si la banda está completamente llena, en el caso contrario se dará la formación de un estado magnético metálico.

2.2.2 Doble Intercambio

El “doble intercambio” (DE), es una propuesta de Zenner [42] donde se le permite al electrón moverse en el sistema a través de la generación de un estado de espín polarizado. Muchos de los primeros trabajos teóricos en manganitas, realizados en los años cincuenta, se enfocaron en explicar los aspectos cualitativos de las propiedades magnéticas y de transporte descubiertos experimentalmente. El DE ha sido el que más trascendencia ha tenido a partir de esos primeros estudios, pues a pesar de sus falencias, ha sido capaz de explicar de forma acertada algunas propiedades de magnetotransporte en ciertas manganitas.

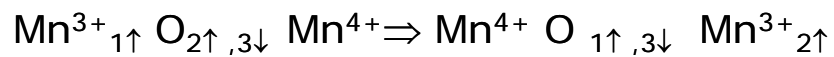
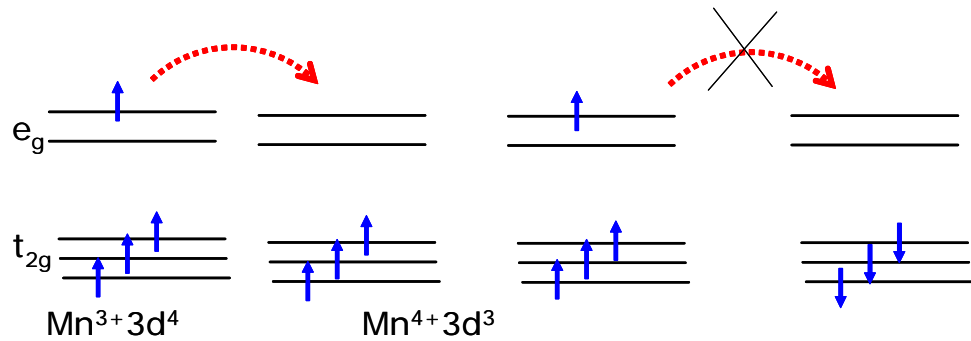


Figura 2.2 Representación del doble intercambio que involucra los estados e_g y t_{2g} de los iones de manganeso, para el compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$.

El DE ha sido explicado de dos maneras diferentes: la original de Zener que considera que en este proceso hay dos movimientos simultáneos (de ahí el nombre), uno que involucra al electrón 1 que se mueve del manganeso de la izquierda al oxígeno y la del electrón 2 moviéndose del oxígeno al manganeso de la derecha, $\text{Mn}_{1\uparrow}^{3+} \text{O}_{2\uparrow 3\downarrow}^{2-} \text{Mn}^{4+} \Rightarrow \text{Mn}^{4+} \text{O}_{1\uparrow 3\downarrow}^{2-} \text{Mn}_{2\uparrow}^{3+}$, este proceso se observa en la figura 2.2.

La segunda forma de visualizar el fenómeno de DE fue presentada por Anderson y Hasegawa [43]. Esta forma involucra un proceso de segundo orden, en el que los dos estados descritos anteriormente van de uno al otro utilizando el estado intermedio $\text{Mn}_{1\uparrow}^{3+} \text{O}_{3\downarrow} \text{Mn}_{2\uparrow}^{3+}$. En ese trabajo tuvieron en cuenta que el traslado de electrones de una configuración a otra se hace a través de las integrales de transferencia y debido a que el espín de los electrones está acoplado al espín de los iones, existe también una integral de intercambio intra-atómica J_{AH} . Para solucionar el sistema se toma una visión semi-clásica, es decir, se supone que los iones de manganeso tienen un espín S grande, por tanto se les puede asignar una dirección definida en el espacio y un valor preciso al ángulo relativo entre ellos. La siguiente ecuación representa la energía del electrón cuando se encuentra en el primer átomo, donde tiene dos posibilidades de energía, paralela o antiparalela. El traslado al otro átomo se puede hacer por medio de la matriz de transferencia teniendo en cuenta la orientación de los espines.

$$E = \pm J_{AH} S \quad (2.1)$$

Es importante recalcar el papel que juega la unión O-Mn para entender el significado de la palabra “doble” en todo el proceso. Sin embargo, en la mayoría

de los trabajos teóricos que se llevan a cabo en el contexto de las manganitas se suele omitir la presencia del oxígeno y se utiliza sólo el hamiltoniano que involucra al manganeso. Independientemente de las muchas adaptaciones hechas al término de “doble intercambio” que se utilizan en los diferentes textos, es gracias a este mecanismo que se puede dar una explicación a la aparición de las fases FM de las manganitas [44].

2.2.3 Integrales de Intercambio

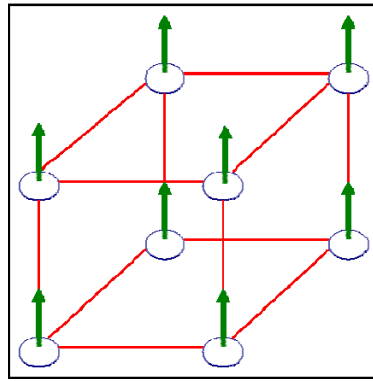
Una integral de intercambio (J) es la función que permite describir, en el hamiltoniano (H) de un sistema, como es el intercambio magnético entre átomos vecinos. Es decir, cuando en un proceso de intercambio se tienen en cuenta las interacciones entre electrones o átomos vecinos, es necesario describir el acople o la intensidad del intercambio que entre ellos puede ocurrir.

Cuando se analiza la estructura cristalina de la manganita, se aprecian varios tipos de interacciones o acoples entre iones de Mn:

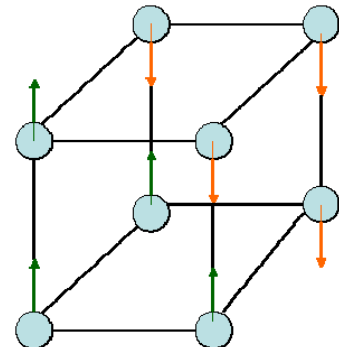
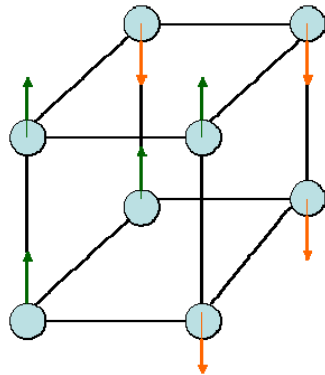
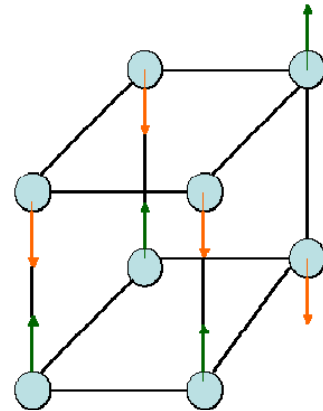
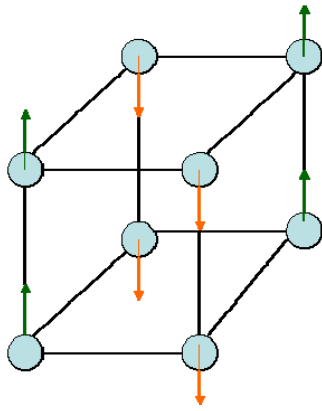
- (i) Aquellas que están en el mismo plano J_{ab} .
- (ii) Las que están perpendiculares a dicho plano J_c .
- (iii) La que ocurren entre electrones pertenecientes al mismo ión denominado acople de Hund J_H .

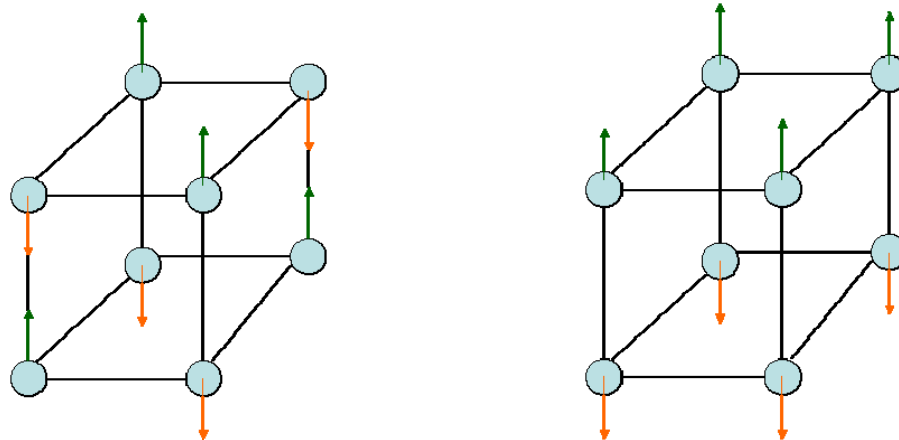
Los dos primeros tipos de interacciones dependen de los átomos vecinos, y se determinan por la orientación de los espines en dichos planos; por tanto pueden aparecer varios tipos de ordenamientos magnéticos, es decir, que el espín total de los iones del material antiferromagnético pueden organizarse en forma paralela o antiparalela en determinado plano y/o orientación cristalográfica.

En las manganitas se pueden encontrar varios tipos de ordenamientos magnéticos, como se muestra en la figura 2.3. La figura 2.3 (a) representa un ordenamiento ferromagnético para una red cúbica simple y la figura 2.3 (b) representa los distintos ordenamientos para un sistema antiferromagnético en una red cúbica simple.



(a)





(b)

Figura. 2.3 Diferentes tipos de ordenamientos magnéticos por planos que se pueden presentar en las manganitas para una red cúbica simple.

La tercera forma de acople presente entre los iones de Mn esta relacionada con el ensamble entre los electrones pertenecientes al mismo ión. Para el caso del Mn^{3+} , debido a que contiene un electrón deslocalizado e_g , este se acopla con los electrones localizados t_{2g} , formando el acople de Hund J_H como se puede observar en la figura 2.4.

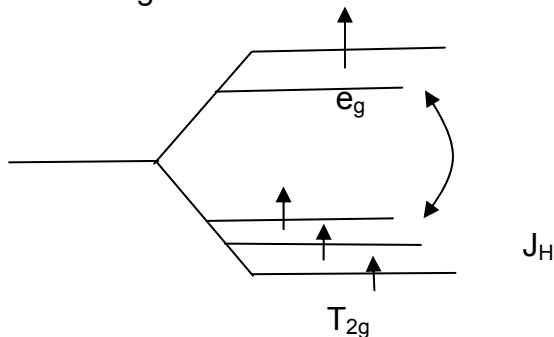


Figura. 2.4 Acople de Hund a través del factor de intercambio de Hund, J_H menor o igual que 1 eV.

2.3 Transiciones de Fase

Se habla de transiciones de fase cuando un sistema físico cambia de estado. En general este término se empleó primero en la física termodinámica, donde la transición de fase aparece cuando un parámetro específico (energía libre, energía interna, entropía, etc) presenta un cambio con respecto a la temperatura, el volumen, la presión o la concentración. De igual forma, cuando se empezó el análisis de los sistemas magnéticos, rápidamente se observaron cambios en la estructura o propiedades de estos, relacionados con variaciones de la temperatura, el campo magnético aplicado y la estequiometría del sistema.

Para las transiciones magnéticas, también se mantuvo la herencia del vocabulario de la termodinámica; es así como -adoptando los términos termodinámicos- las transiciones pueden ser de primer, de segundo o de un orden superior. Termodinámicamente hablando, una transición de primer orden ocurre cuando la función de transición cumple tres propiedades [45] como: (i) la coexistencia de dos fases, (ii) la existencia de variaciones en la entropía, (iii) la presencia de estados metaestables.

Sin embargo es más usual seguir la clasificación hecha por Fisher [46], donde una transición de fase de primer orden, hace referencia a la transición donde la primera derivada de un potencial termodinámico apropiado es discontinua. Mientras que las transiciones continuas o de orden superior son aquellas donde los comportamientos característicos cerca de los puntos críticos, tienen las primeras derivadas continuas y las segundas derivadas pueden ser discontinuas o infinitas.

En particular, las transiciones de fase magnéticas son observadas variando la temperatura. En las manganitas de valencia mixtas pueden ser de tres tipos: en la temperatura de Curie (cambio del estado ferro-paramagnético o viceversa), en la temperatura de Neel (paso del estado antiferro-paramagnético o viceversa) y en transiciones debidas a estados de inclinación (“canted state”) [47]. En la figura 2.5 se puede observar un diagrama sencillo de las transiciones de fase para la manganita $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ variando la concentración de Calcio (Ca).

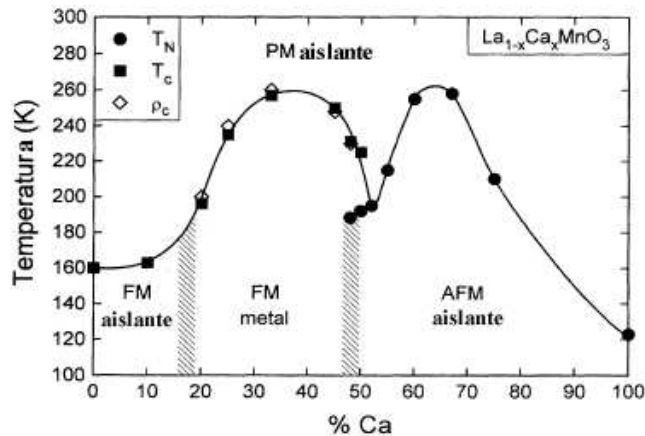


Figura. 2.5 Diagrama básico de transiciones de fases para el compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

2.4 Modelos para la descripción de las manganitas

A mediados de los años noventa las ideas para explicar el comportamiento de las manganitas pasaron a ser un poco más elaboradas. Se dejó atrás el escenario del DE y se les dio más relevancia a fenómenos como la distorsión Jahn-Teller, los efectos del campo cristalino, las interacciones Coulumbianas, los modelos de orbitales entre otros. También contribuyeron a este viraje los reportes experimentales, donde el modelo del DE se quedaba corto. Algunos de los trabajos que contribuyeron a este cambio, fueron hechos por Millis et al. (1995) [48], así como el realizado por Calderón et al. (1999) [49]. El primero, entre otros aspectos, reporta que la resistividad crece reduciendo la temperatura, incluso por debajo de la temperatura de Curie T_c . El segundo, expone por qué el DE no es suficiente para explicar el comportamiento del compuesto $La_{1/2}Ca_xMnO_3$, puesto que tiene características aislantes por debajo de T_c pero es metálico por encima de ésta. En esta sección se dará una breve descripción de los modelos más recientes que hasta ahora han surgido para tratar de explicar y entender mejor el comportamiento de las manganitas a través de un análisis de los trabajos de E. Dagotto et al. [50].

2.4.1 Interacción Coulombiana

Para poder dar una buena explicación de un sistema físico se debe buscar un hamiltoniano que sea simple de trabajar y que, después de ciertas aproximaciones, sea relativamente acorde con la realidad. En la aproximación semiclásica y debido al campo cristalino de las manganitas, los cinco orbitales d se dividen en dos grupos: los estados e_g y t_{2g} . En dicha aproximación los electrones del nivel e_g pueden ser removidos a partir del dopaje del material, sin embargo los electrones del nivel t_{2g} no son afectados y su población permanece constante. Adicionalmente, se induce el alineamiento de sus tres electrones a un estado $S = 3/2$, a través de las reglas de Hund.

Por tanto, el nivel t_{2g} puede ser reemplazado por un *espín localizado* en cada ión de manganeso.

Con el propósito de simplificar este modelo sin pérdida de la física esencial, es razonable tratar a los tres electrones t_{2g} de espín polarizado como un “núcleo de espines” expresado por S_j en el sitio j ; esto es posible puesto que la integral de traslapamiento entre los orbitales d en el nivel t_{2g} del manganeso y los orbitales p en el nivel σ del oxígeno es pequeña comparada con los orbitales d en el nivel e_g y los p del nivel σ . Por tanto, el efecto del fuerte acoplamiento de Hund entre el espín de los electrones e_g y los t_{2g} está considerado a través del siguiente término fenomenológico:

$$H_{Hund} = -J_H \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.2)$$

Donde \vec{S}_i es el espín de los electrones e_g .

Se debe agregar un término más al hamiltoniano:

$$H_{el-el} = \sum_i H_i^c + V \sum_{\langle i,j \rangle} \rho_i \rho_j \quad (2.3)$$

Donde $\rho_i = \sum_{\gamma\sigma} n_{i\gamma\sigma}$ siendo σ las matrices de Pauli y γ el índice para los grados de libertad del orbital, solo corre sobre los electrones de e_g , el término V es la interacción Coulumbiana entre primeros vecinos y H_i^c es el término de interacción Coulumbiana para los electrones del orbital d .

2.4.2 Términos de Heisenberg

En el límite, cuando todos los electrones e_g son removidos del sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (donde $x=1$, es decir, Mn^{4+}) el modelo se vuelve trivial pues la interacción entre los espines localizados es mediada por los electrones del nivel t_{2g} . Sin electrones móviles, los espines localizados se convierten en libres o no interactuantes. Sin embargo, es bien conocido que las manganitas tienen un estado AF tipo G [51], como por ejemplo ocurre en el compuesto $CaMnO_3$, que hasta el momento no ha sido explicado; por tanto los espines localizados deben tener entre si un acople AF para obtener el tipo G. Esto se puede entender, si se tiene en cuenta que los electrones t_{2g} pueden inducir una interacción de Heisenberg AF, por medio del salto virtual entre primeros vecinos, a través de un mecanismo de superintercambio. Para tener en cuenta este efecto se puede introducir el término:

$$H_{AF} = J_{AF} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.4)$$

Que representa el acople entre los espines localizados t_{2g} . J_{AF} es el acople entre espines de primeros vecinos $\langle i,j \rangle$. El valor de J_{AF} debe ser pequeño, comparado con los valores de salto de los electrones e_g , y también en comparación con el acoplamiento Hund. A pesar de lo anterior, este término (J_{AF}) cobra gran relevancia cuando hay competencia de estados con energías similares.

2.4.3 Interacciones Electrón- Fonón

Otro ingrediente importante en las manganitas, es la distorsión de la red acoplada a los electrones e_g . Específicamente, son dos las distorsiones que se pueden asociar con la red. Una debida a la distorsión Jahn-Teller [52] y otra debida a los modos de vibración, producidos por los octaedros de los oxígenos, ya sea de compresión o de dilatación.

La combinación de ambas distorsiones se puede expresar por medio de una ecuación, que depende del parámetro $\beta = \frac{K_{JT}}{K_{cp}}$ que, a su vez, regula cual distorsión juega un papel más relevante, según sea el caso:

$$H_{el-ph} = \sum_i (H_i^{JT} + H_i^{cp}) \quad (2.5)$$

Donde H_i^{JT} es el hamiltoniano básico que describe la interacción entre los electrones e_g y los modos de vibración de Jahn-Teller y H_i^{cp} es el hamiltoniano de compresión o dilatación.

2.4.4 Hamiltoniano Completo

Teniendo en cuenta lo expuesto en los numerales anteriores, existen cinco términos importantes que regulan la física de los electrones en las manganitas. Estos son:

- (i) El acople de Hund, H_{Hund} , entre los espines del nivel e_g y los espines localizados del nivel t_{2g} .
- (ii) la interacción coulombiana, H_{el-el} , entre los electrones e_g .
- (iii) El intercambio de acoplamiento antiferromagnético de Heisenberg, H_{AFM} , entre los espines t_{2g} de los primeros vecinos. Se debe tener en cuenta que, para inducir este término es necesario permitir que los electrones t_{2g} puedan moverse entre primeros vecinos.
- (iv) El acople entre los electrones e_g y la distorsión local del octaedro de MnO_6 , H_{el-ph} . Su implementación puede involucrar fonones clásicos cooperativo o no cooperativos.

- (v) Por último la energía cinética de los electrones eg , H_{kin} , donde los electrones t_{2g} se asumen localizados y sólo se mantiene su grado de libertad espinorial, la cual se considera clásica.

Tomando estos factores se puede escribir un hamiltoniano completo para las manganitas como:

$$H = H_{Hund} + H_{el-el} + H_{AFM} + H_{el-ph} + H_{kin} \quad (2.6)$$

Esta expresión puede definir, lo que se llamaría, un comienzo de un modelo apropiado para describir las manganitas. Pero aún con las aproximaciones hechas hasta aquí, dicho modelo, es bastante complicado de estudiar y de calcular. Este es un problema bastante recurrente en la física de muchas partículas. Sin embargo, la búsqueda de una solución para este modelo es una de las más fascinantes tareas que ofrece el tema de las manganitas; no obstante los numerosos obstáculos, se sigue en la búsqueda de nuevas simplificaciones que ayuden a describir mucho mejor su física.

2.5 Magnetorresistencia Colosal

La magnetorresistencia (MR), es el efecto de la reducción de la resistividad de un material, al pasar de una fase paramagnética (alto desorden), a una ferromagnética (fase ordenada); así mismo si se aplica un campo magnético a la muestra, esto ayuda a incrementar el orden magnético y a disminuir la resistividad. La magnetorresistencia está dada por la expresión:

$$\Delta\rho = \frac{\rho_h - \rho_0}{\rho_0} \quad (2.7)$$

Donde ρ_h y ρ_0 son la resistividad con y sin campo aplicado respectivamente. Es importante tener presente, que en los materiales ferromagnéticos normales, la MR es solo de un pequeño porcentaje. Distinto a lo que ocurre con las manganitas, pues dentro de sus características más notables, está la magnetorresistencia colosal (CMR). Se le denomina así, porque experimentalmente se observaron valores muy por encima al de los compuestos ferromagnéticos tradicionales. Es así como, se hallaron valores de hasta 1500% a 200K y 100,000 % a 77K. Aunque estas observaciones se reportan desde el comienzo de los estudios sobre manganitas en los años cincuentas, ni su potencial tecnológico, ni científico fueron apreciadas en esos primeros estudios.

2.6 Propiedades de los compuestos $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$

2.6.1 Propiedades Magnéticas

El compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, de acuerdo con la explicación hecha con base en la figura 2.5, que hace referencia al diagrama de fases del compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, se puede deducir que para la concentración $x = 1/3$, la manganita presenta características ferromagnéticas. El compuesto $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, a partir de su concentración de Calcio se puede inferir que su comportamiento es básicamente antiferromagnético.

2.6.2 Propiedades Eléctricas

Las propiedades de transporte a bajas temperaturas de las manganitas, han sido estudiadas detalladamente sólo recientemente. Se ha probado que estas propiedades, que requieren una corriente eléctrica finita atravesando la muestra, son sensibles a efectos extrínsecos tales como fronteras de grano y dominios magnéticos [53]. Estos efectos están relacionados con las fronteras de grano y con transporte limitado por el tunelamiento de carga y/o espín; y han llamado fuertemente la atención por las potenciales aplicaciones de las manganitas, como por ejemplo dispositivos con válvulas de espín. Una magnetorresistencia grande de bajo campo y/o baja temperatura, se puede obtener cuando las muestras son policristalinas preparadas con granos convencionales, cristalográficamente pequeños [54]. La magnetorresistencia está limitada por el tunelamiento de espines, que se basa en una buena polarización del espín de un grano individual o a capas magnéticas en el sistema, y se desvanece a medida que la entropía térmica elimina la polarización intergrano; esto ocurre más o menos rápidamente a medida que se alcanzan temperaturas a niveles prácticos. También existe una componente de magnetorresistencia de alto campo, asociada con las fronteras de grano, que son esencialmente independientes de la temperatura en rangos entre 5 y 280 K; y está relacionada con los alineamientos de espín en las zonas magnéticamente desordenadas cerca de las fronteras de grano [55].

En la figura 2.6, se aprecia el comportamiento característico de la resistividad para el $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, con campos aplicados de $H=0$ y $H=50$ kOe, donde se ubica una temperatura de Curie $T_c = (250 \pm 5)\text{K}$, que es la temperatura de transición justo donde la resistividad y la magnetorresistencia son mayores. Por medio de medidas Hall se halló que la movilidad es de $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{V}$ y que el camino libre medio, en el compuesto, es menor que la constante de red. Lo anterior sugiere que por encima de T_c los procesos de conducción se realizan vía el salto de primeros vecinos, más que por procesos de transporte en semiconductores. Por debajo de T_c , ρ cae bruscamente, alcanzando valores propios de un metal común por debajo de 30 K; con temperaturas inferiores a $T_c/2$ la magnetorresistencia es prácticamente cero.

Cabe destacar de la figura 2.6 que el pico de la resistividad y la magnetorresistencia caen justo en T_c .

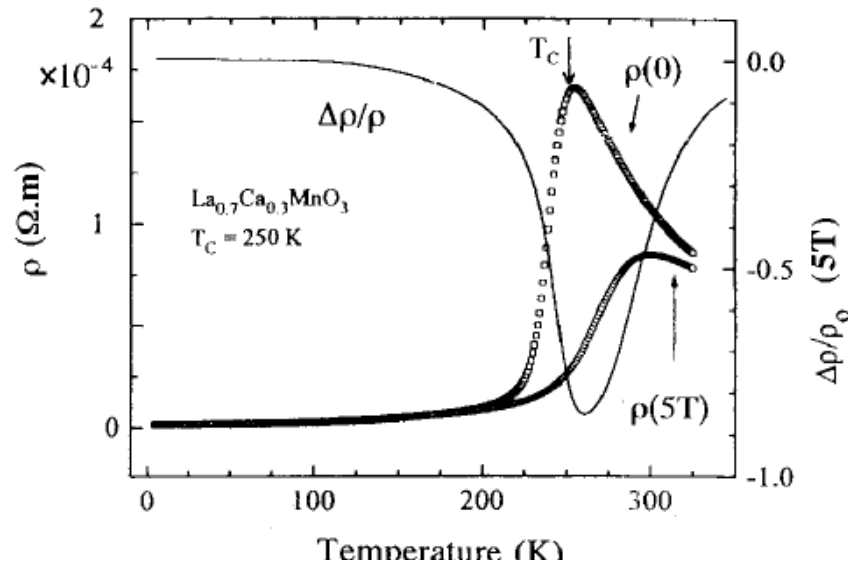


Figura 2.6. Resistividad y magnetorresistencia típica una película delgada de $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ en función de la temperatura, con una $T_c=250$ K y una transición metal-aislante.

Es interesante remarcar varias características típicas que presentan las manganitas, que cuentan con ancho de banda baja y sus respuestas eléctricas, cercanas a la temperatura de Curie T_c .

- i) Se encuentra un comportamiento aislante por encima de T_c en el régimen paramagnético, el cual es exótico, pues decreciendo la temperatura se puede obtener un estado metálico. El comportamiento aislante, no pudo ser explicado por el mecanismo de doble intercambio. En el cual, los electrones eg son dispersados al desorden con un espín localizado; este efecto no es lo suficientemente fuerte para inducir un comportamiento aislante.
- ii) Cerca a T_c ocurre una pequeña y abrupta transición en la resistividad, dejando un comportamiento metálico en la región ferromagnética. Por tanto, la temperatura de Curie es también una temperatura de transición metal-aislante.
- iii) A medida que T tiende a cero, la resistividad converge a un valor grande del orden de $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, bastante mayor comparado con los metales convencionales. Como referencia, la resistividad del cobre a temperatura ambiente es de $1.7 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$.

2.7 Películas delgadas magnéticas

Cuando hablamos de películas delgadas en términos de materiales, nos referimos a espesores del orden de los nanómetros (nm), para el caso de las manganitas del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ se consideran películas formadas por los iones de Mn^{+3} y Mn^{+4} , con condiciones de frontera semiperiódicas, es decir, periódicas en el plano (L) y libres en la dirección z que la denominamos espesor (d). Dependiendo de la estequiometría del compuesto, es decir, del valor de x, varía la cantidad de iones de Mn^{+3} y Mn^{+4} . La figura 2.7 nos aclara el concepto de película delgada.

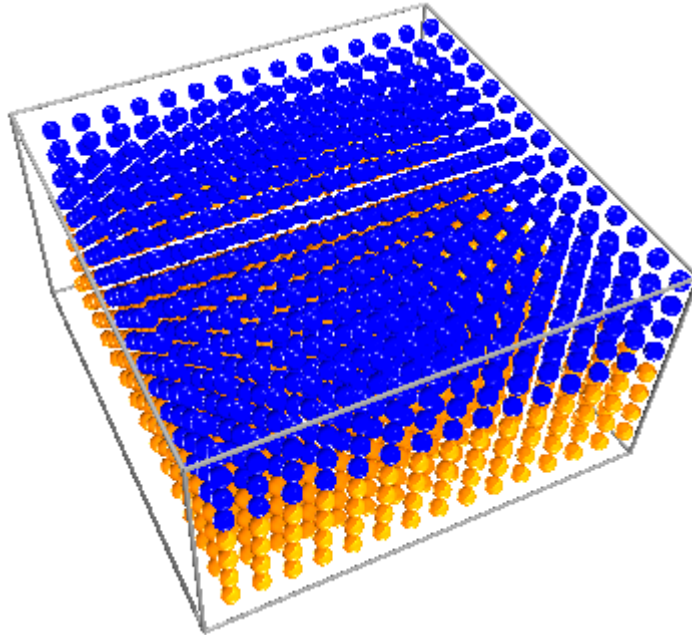


Figura. 2.7. Película delgada con estructura cúbica simple y dimensiones $L = 15$ y $d = 8$.

2.8 Bicapas magnéticas

Cuando se hace referencia a una bicapa magnética, consideramos dos capas superpuestas, es decir, una película ferromagnética FM y una película antiferromagnética AFM. Lo interesante de un diseño de este tipo en un material es que la interfaz Ferro – Antiferro produce el fenómeno de Exchange Bias o polarización de intercambio que es el corrimiento del centro ciclo de histéresis a lo largo del eje de campo, lo cual produce un ciclo de histéresis no simétrico. Este fenómeno todavía no ha sido completamente explicado, ya que sólo ocurre bajo condiciones iniciales muy particulares e involucra muchas variables. Por esto y por sus aplicaciones tecnológicas, en la actualidad es un tema de gran interés tanto experimental como teórico.

2.8.1 Exchange bias

El Exchange Bias, o polarización de intercambio, aparece cuando entran en contacto dos materiales uno ferromagnético y otro antiferromagnético. Cuando la muestra se enfría bajo la acción de un campo magnético a temperaturas por debajo de la temperatura de Neel del material antiferromagnético, las interacciones de sus momentos magnéticos en la interfase de las capas magnéticas hacen que el ciclo de histéresis no sea simétrico. La característica principal de este efecto es el corrimiento del centro del ciclo de histéresis de su posición normal $H = 0$ hacia un valor $H = H_E$, donde a H_E se le denomina campo de exchange.

Existen algunos modelos para explicar este fenómeno, entre los cuales están: el modelo de Meiklejohn y Bean [56], en éste, el efecto de la polarización de intercambio se puede explicar suponiendo una capa ferro en contacto con una capa antiferro por medio de una interfaz ideal entre los dos materiales (planos atómicos paralelos a la superficie). El modelo de Mauri [57], es un modelo con paredes de dominio, se atribuye el debilitamiento del campo de Exchange al hecho de que los momentos magnéticos en el material ferromagnético no son completamente rígidos. Estos momentos en la interfaz son atraídos por los del material ferromagnético, haciendo que se forme en el antiferromagnético una pared de dominio paralela al plano de la muestra. El modelo de Malozemoff [58], está basado en la rugosidad que siempre aparece experimentalmente en la interfaz cuando se unen dos películas delgadas, en el caso de una superficie intrínsecamente no compensada la rugosidad da lugar a la formación de terrazas con espines en direcciones opuestas.

Aunque ellos difieren en la forma como explican el intercambio de polarización, es de notar que todos los modelos proponen una cierta asimetría en la interfaz de los materiales. La figura 2.8 muestra el fenómeno de corrimiento del ciclo de histéresis.

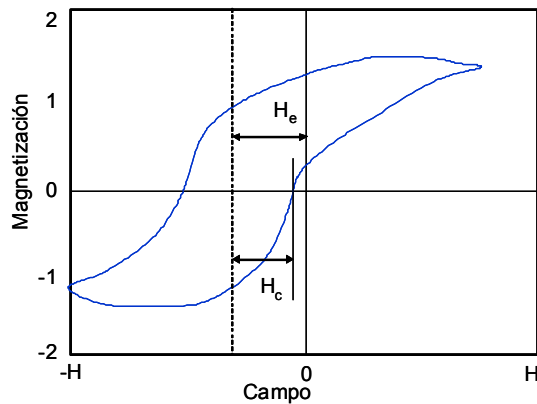


Figura. 2.8 Gráfica del ciclo de Histéresis presentando corrimiento.

2.9 Modelos computacionales para la simulación de sistemas magnéticos

El modelo en sí, no es necesariamente la realidad del sistema, pero si es la mejor aproximación para poderlo entender. Cuando el modelo es comprobado a través de la experiencia, o sus predicciones son correctamente comprobadas, el modelo es aceptado como verdadero. Sin embargo esto no prueba que el sistema se estructure o se comporte tal cual como el modelo, sino que, más bien, el modelo permite, de una mejor forma, entender cómo se comporta el sistema específico. A continuación daremos una descripción sobre los modelos más utilizados para simular sistemas magnéticos y se hará una especial referencia al método de Monte Carlo, el cual hemos elegido para este trabajo de investigación en bicapas del tipo manganita $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3/La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$.

2.9.1 Modelo de Ising

El modelo de Ising es la simplificación más importante del modelo de Heisenberg, y desde su aparición en 1924 [59], es uno de los modelos más estudiados en la mecánica estadística. Fue propuesto por el físico alemán Ernst Ising en su trabajo doctoral; quien lo desarrolló únicamente para una dimensión y encontró que el sistema no presentaba transiciones de fases; por lo que concluyó erróneamente, que no había transiciones de fase para ninguna dimensión. Más adelante en 1944, Lars Onsager, hizo el análisis para dos dimensiones, encontrando la solución exacta para las propiedades térmicas de una red $L \times M$, con condiciones de frontera periódica a campo cero. En esta ocasión se observó una transición de fase de segundo orden con divergencias en el calor específico, la susceptibilidad y la longitud de correlación. A pesar de esto, la solución exacta al modelo de Ising en tres dimensiones sigue sin resolverse hasta nuestros días. Este modelo propone una explicación para un sistema ferromagnético, donde los espines están repartidos en una red y solo tienen dos posibilidades de orientación, espín arriba (1) y espín abajo (-1), y las interacciones se miden entre primeros vecinos.

El modelo de Ising es el modelo de un imán. La premisa esencial detrás de este modelo, y de muchos otros modelos magnéticos, es que el magnetismo de un material en bloque, está hecho por la combinación de momentos de dipolos magnéticos de muchos espines atómicos presentes en el material. El modelo propone una red con condiciones de fronteras periódicas, que tiene un dipolo magnético o espín en cada uno de los sitios de la red, con valores $s_i = \pm 1$, con una interacción entre primeros vecinos mediada a través de la integral de intercambio J_{ij} , cuyo hamiltoniano está dado por:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (2.8)$$

La función de partición del modelo es la suma:

$$Z = \sum_s e^{\beta H(s)} \quad (2.9)$$

Con $\beta = \frac{1}{k_B T}$, donde k_B , es la constante de Boltzman. Aunque Z está diseñada para una representación en un sistema clásico de un ensamble canónico, es también aplicable para un ensamble gran-canónico porque la magnetización total dentro del modelo no está fija. Al resolver la ecuación, ya sea analítica o computacionalmente, se hallan parámetros tan importantes como la energía interna, la entropía, el calor específico y la magnetización.

2.9.2 Modelo de Heisenberg

El modelo de Heisenberg, es un modelo de la mecánica estadística para sistemas ferromagnéticos; a partir de él se pueden estudiar puntos críticos y transiciones de fases. Este modelo puede dividirse en dos tipos, clásico y cuántico.

2.9.2.1 Modelo clásico

En una red N -dimensional, se toma un conjunto de espines, cada uno ubicado en un nodo de la red. El hamiltoniano que lo describe es:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.10)$$

Donde J_{ij} es la integral de intercambio entre primeros vecinos, determinado por:

$$J_{ij} = \begin{cases} J & \text{si } i \text{ y } j \text{ son vecinos} \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases}$$

2.9.2.2 Modelo cuántico

En el modelo cuántico de Heisenberg los espines no son vectores como en el caso clásico; éstos son tratados como operadores a través de las matrices de Pauli, con cualquier tipo de orientación y puede generalizarse a tres dimensiones, donde J_{ij} es la integral de intercambio y H es el vector del campo magnético aplicado.

$$H = -\sum_{i=0}^N \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - H \sum_{i=0}^N \vec{S}_i \quad (2.11)$$

2.9.3 Técnicas de modelamiento para determinar propiedades de materiales

Cualquier tipo de propiedad en los materiales incluyendo las propiedades magnéticas y de transporte pueden ser determinadas por un conjunto de métodos computacionales. Estos métodos de modelamiento pueden realizarse en un amplio rango de longitudes y escalas. Para longitudes de escala y de tiempo pequeñas son muy útiles las técnicas químicas computacionales, en las que normalmente se predicen estructuras atómicas empleando teorías de primeros vecinos. Para una mayor escala de longitud y tiempo se emplean con mejor desempeño técnicas de mecánica computacional que permiten observar el comportamiento de materiales y estructuras en ingeniería. Sin embargo, para el caso de escalas intermedias, no se tienen métodos de modelamiento generales. Normalmente se usan técnicas multi-escala que capturan las ventajas tanto de la química computacional como de la mecánica computacional [60]. En la figura 2.9 se presenta un diagrama que incluye los métodos más empleados.

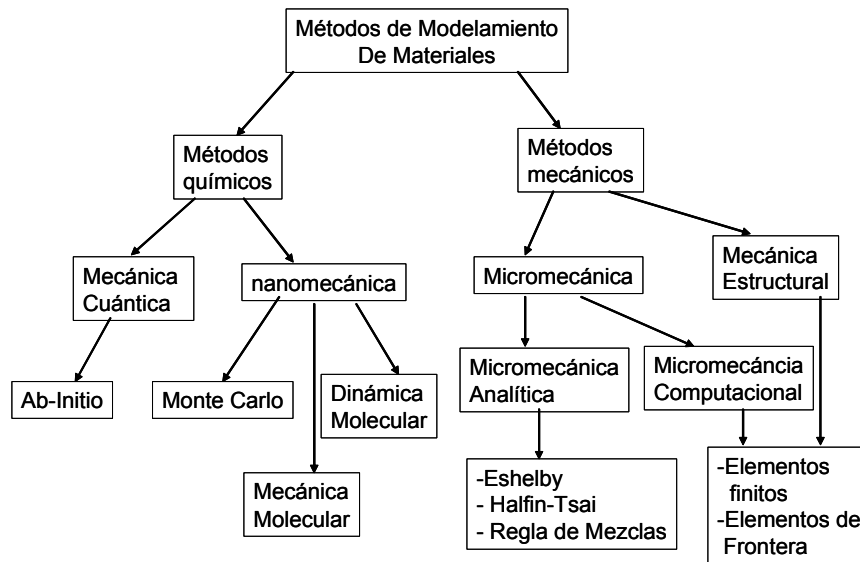


Figura. 2.9 Técnicas de modelamiento de materiales más comunes.

Para el caso de las propiedades magnéticas de los materiales, y teniendo en cuenta que estas están gobernadas específicamente por el espín de los electrones, y por la interacción entre dichos espines, se hace más útil emplear técnicas computacionales químicas también denominadas técnicas moleculares, que son las que manejan las pequeñas escalas.

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

La técnica de dinámica molecular es un método estadístico que permite predecir aproximadamente las interacciones entre fases constituyentes de una muestra, a escala atómica, basándose en principios de la mecánica estadística. Para un sistema de N partículas, su comportamiento en función del tiempo es analizado en el espacio de fases ($6N$), teniendo en cuenta las coordenadas de la posición y la cantidad de movimiento. Las cantidades físicas se obtienen a través de un promedio aritmético de valores de energía instantáneas para pasos individuales de simulación. Para muestrear todo el espacio de fases es necesario que la simulación corra por largos periodos de tiempo, lo que es una limitación en el caso en muchos casos y en la práctica es necesario muestrear el sistema cuando ya ha alcanzado el equilibrio.

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

La simulación Monte Carlo (MC) se basa en el uso de números aleatorios para generar trayectorias estocásticas y representativas a través del espacio de fases del sistema. La primera simulación de este tipo por Metrópolis se llevó a cabo en Los Álamos en 1953 [56]. Desde entonces y debido a los avances de los equipos de cómputo, esta técnica ha sido cada vez más utilizada en los campos más diversos donde las fluctuaciones y los procesos estocásticos son importantes.

2.9.4 Método de Monte Carlo

En una simulación Monte Carlo, no se intenta seguir la “dependencia temporal” de un modelo, en el que los cambios o el crecimiento, no siguen rigurosamente una tendencia matemática predefinida (por ejemplo, las ecuaciones de movimiento de Newton), sino que, más bien, siguen un método estocástico que depende de una secuencia de números aleatorios generados durante la simulación. En cada corrida del programa, se genera una secuencia diferente de números aleatorios, y por tanto en cada simulación no se obtendrán los mismos resultados, pero todos estos tendrán alguna similitud con cierto “error estadístico” [61].

Para desarrollar eficientemente el método de Monte Carlo en un sistema determinado, es necesario hacer la escogencia de los números aleatorios de forma tal que se garantice que la mayoría de ellos están dentro de la región que realmente contribuye a la solución del sistema; a este proceso se le llama “muestreo de importancia”. No utilizar este tipo de muestreo puede incrementar enormemente el número de cálculos necesarios para llevar el sistema al equilibrio. En este muestreo de importancia, los cálculos estadísticos del valor esperado $\langle A \rangle$ de un observable A , es estimado a partir de su valor esperado sobre una muestra relativamente pequeña del total de los estados posibles del sistema. Las configuraciones utilizadas para estas estimaciones son escogidas de forma tal que la probabilidad P_n del enésimo estado que aparece, este fuertemente relacionado con el valor esperado del sistema. Los valores $\langle A \rangle_N = \langle A \rangle$ son obtenidos a partir del peso estadístico de los N estados de la configuración, por tanto $\langle A \rangle_N$ se puede escribir como:

$$\langle A \rangle_N = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} A_n P_n^{-1} e^{-E_n / K_B T}}{\sum_{n=1}^{n=N} P_n^{-1} e^{-E_n / K_B T}} \quad (2.12)$$

Donde K_B es la constante de Boltzman, A_n es el valor de A en el enésimo estado y E_n es su correspondiente valor de energía. Con este esquema estadístico, la probabilidad del estado n se puede reescribir como:

$$P_n = \frac{e^{-E_n / K_B T}}{Z} \quad (2.13)$$

Como se dijo anteriormente, cada nuevo estado se debe generar a partir del anterior, y por tanto se necesita crear una probabilidad relativa a ambos estados, que exprese la posibilidad de generar el estado m a partir del estado n y por tanto:

$$P_{nm} = \frac{P_n}{P_m} = e^{-(E_n - E_m)/K_B T} \quad (2.14)$$

En el procedimiento anterior se presenta uno de los inconvenientes que surgen al realizar varias interacciones entre medidas consecutivas, que existe una fuerte correlación entre ambas configuraciones y como consecuencia, no son independientes entre sí, al contrario, sus propiedades físicas están fuertemente correlacionadas. Por tanto, las primeras configuraciones están influenciadas por la configuración inicial y no son una buena representación del equilibrio de las propiedades del sistema, por ende deben descartarse de la simulación. Debido a esto, al momento de hacer los cálculos deseados, no se tiene en cuenta los primeros 100 o 200 pasos de Monte Carlo (MCS por sus siglas en inglés), o los que el programador decida. Es necesario señalar que cada paso de Monte Carlo, se define como el tiempo que se requiere para recorrer todos los estados de una configuración dada.

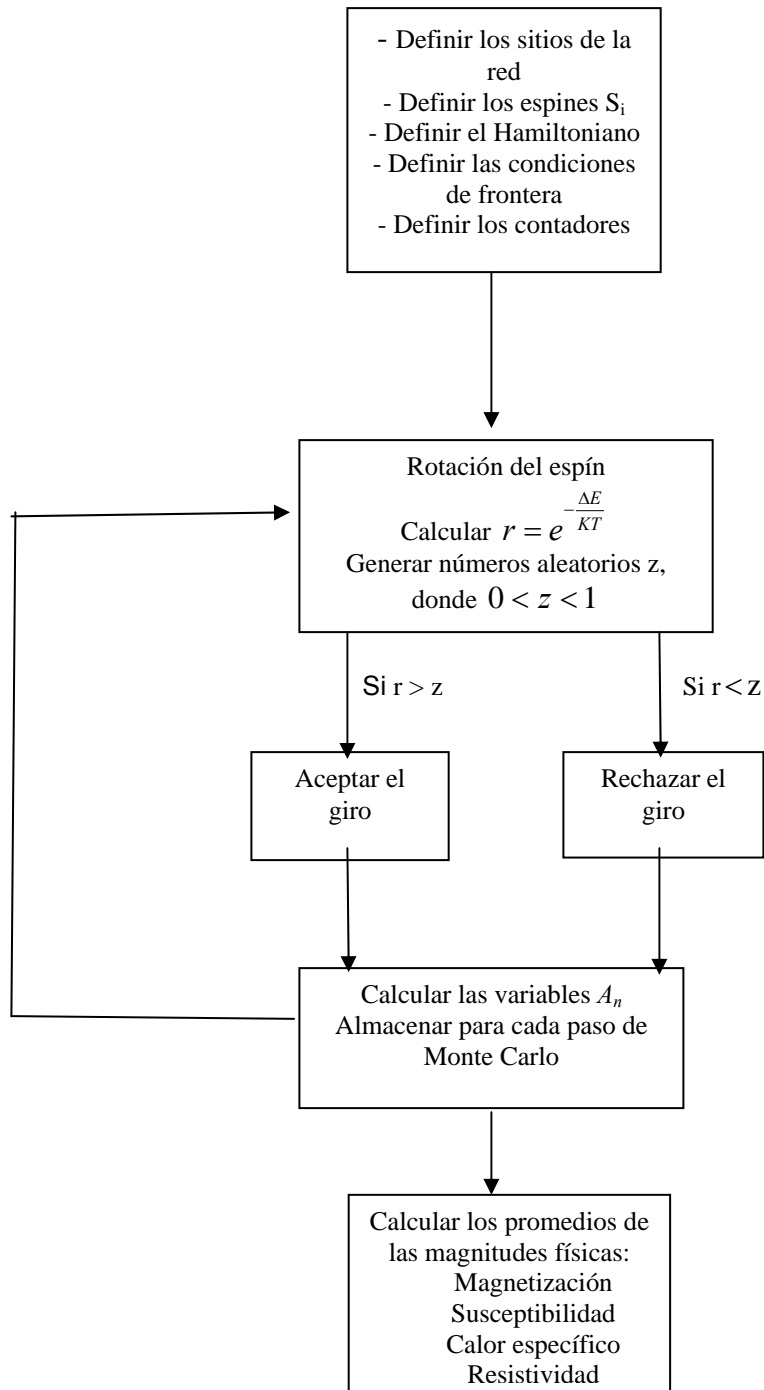


Figura. 10. Diagrama para el método de Monte Carlo con dinámica metrópolis.

Los pasos para realizar una simulación Monte Carlo para un modelo simple del espín y aplicando el algoritmo de Metrópolis [61], se pueden especificar mediante un diagrama de flujo sencillo, mostrando que el proceso puede ser dividido en tres etapas presentadas en la figura 2.10.

Capítulo 3

MODELOS COMPUTACIONALES

El objetivo principal de este capítulo es presentar la implementación de los modelos computacionales desarrollados para el estudio de las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico de la monocapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ y de la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, variando diferentes parámetros como tamaño del sustrato (L), espesor (d), temperatura (T) y campo magnético (H). Las propiedades simuladas son: la energía interna (E), el calor específico (C), la magnetización (M), la susceptibilidad magnética (X), la magnetorresistencia (MR) y el fenómeno de Exchange Bias, o polarización de intercambio, que es el corrimiento del centro ciclo de histéresis a lo largo del eje de campo. Además, se presenta el desarrollo y la implementación de una interfaz gráfica que permite realizar las simulaciones de una manera sencilla para el usuario sin la necesidad de recurrir al desarrollo de códigos de programación.

3.1 Construcción de la Monocapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

Se consideró una red cúbica simple de iones $\text{Mn}^{+3\text{eg}}$ $\text{Mn}^{+3\text{eg}}$ y iones Mn^{+4} , los cuales le proporcionan al material las características magnéticas. Debido a que los sistemas en consideración para las simulaciones son películas delgadas con condiciones de frontera periódicas en plano x - y , y libres en la dirección z , en donde se varía el espesor de la muestra (d). En la red se evidencia que por cada ión Mn^{+4} hay dos iones Mn^{+3} , esto debido a que el compuesto presenta en términos de concentración, el doble de cantidad de Lantano (La) con respecto a la concentración de Calcio (Ca). Como se mencionó en la sección 2.1 [62], los iones Mn^{+3} interactúan con el Lantano (La) y los iones Mn^{+4} interactúan con el Calcio. La distribución de cada uno de los iones en la muestra, para el caso de este material. Para esta estequiometría, y de acuerdo al diagrama de fases magnéticas presentado en la figura 2.5, este material presenta características FM. La figura 3.1(a) muestra un esquema en 2D del ordenamiento de los iones magnéticos. Este ordenamiento se produce de esta forma gracias a que el sistema posee condiciones de mínima energía, comparado con otras posibles distribuciones iónicas. La figura 3.1 (b) presenta la muestra en 3D empleada para las simulaciones. Esta imagen está incluida en la interfaz gráfica diseñada, y cambia sus valores geométricos (L y d), de acuerdo con los parámetros de entrada ingresados por el usuario.

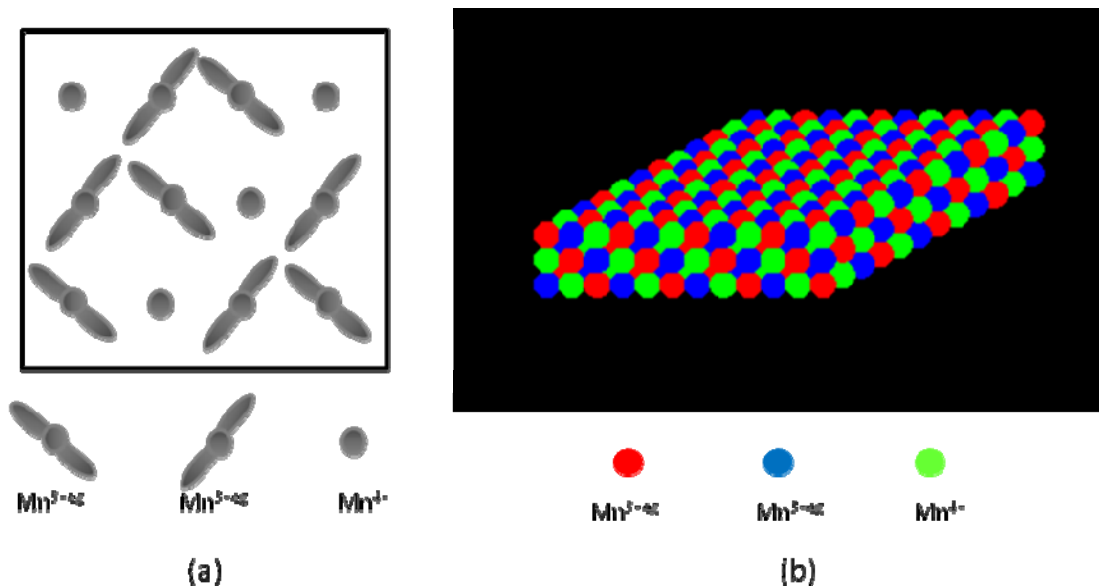


Figura 3.1. (a) Distribución bidimensional de iones magnéticos (b) Esquema tridimensional para la monocapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ con dimensiones $12 \times 12 \times 3$.

3.2 Construcción de la Monocapa $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$

Para la construcción de esta muestra, se consideraron las mismas condiciones de frontera que en el caso anterior (sección 3.1). En la muestra se observa que por cada ión Mn^{+3} existen dos iones Mn^{+4} . Esto debido a que el compuesto presenta en términos de concentración, la mitad de cantidad de Lantano (La) con respecto a la concentración de Calcio (Ca), bajo estas concentraciones, el material se comporta de forma AFM. La figura 3.2 presenta la muestra en 3D empleada para las simulaciones. Esta imagen está incluida en la interfaz gráfica diseñada, y cambia sus valores geométricos (L y d).

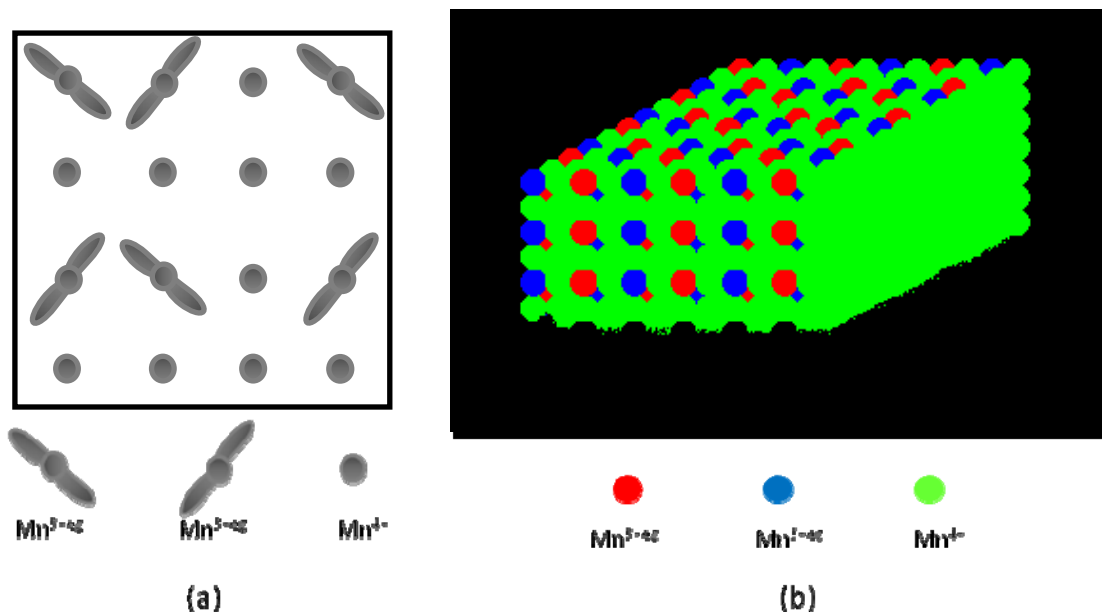


Figura 3.2. Esquema tridimensional para la monocapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ con dimensiones $12 \times 12 \times 3$.

3.3 Construcción de la Bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$

Siguiendo con la convención utilizada en las monocapas FM y AFM, la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ se construyó superponiendo sobre la monocapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (FM) otra monocapa $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (AFM), con sus correspondientes estequiometrías. En la fig. 3.3, se observa el diseño tridimensional de la bicapa, construida por medio de la interfaz gráfica.

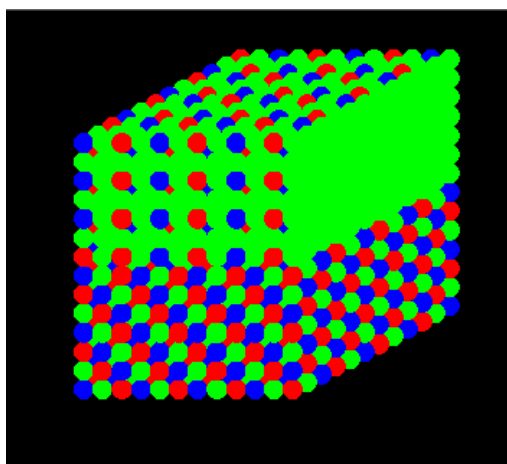


Figura 3.3. Bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$.

3.4 Implementación del Hamiltoniano

El Hamiltoniano que describe las interacciones para el sistema estudiado en este trabajo es de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 H = & -J_F \sum_{i \neq j \in FM} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - K_F \sum_{i \in FM} (\vec{S}_i \cdot \hat{a}_F)^2 - J_A \sum_{i \neq j \in AF} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - K_A \sum_{i \in AF} (\vec{S}_i \cdot \hat{a}_{AF})^2 \\
 & - J_{FA1} \sum_{i \neq j \in \text{inter}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - J_{FA2} \sum_{i \neq j \in \text{inter}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - h \sum_i \vec{S}_i \cdot \hat{h}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Siendo S_i y S_j los vectores de espines de Heisenberg clásicos. La primera y tercera sumatoria se lleva a cabo para los pares de espines considerando los primeros vecinos acoplados a través de la interacción de intercambio $J_F > 0$ para la capa FM y $J_A < 0$ para la capa AFM. El quinto y el sexto término consideran la interacción entre las capas FM y AFM (interfase), siendo J_{FA1} y J_{FA2} las constantes de intercambio correspondientes que se emplean en forma alternada y que constituyen un mecanismo novedoso para el rompimiento de la simetría espacial de inversión requerida para generar el Exchange Bias [63]. El segundo y el cuarto término representan la anisotropía planar de las capas FM y AFM respectivamente. El último término hace referencia a la interacción Zeeman de los espines con un campo magnético uniforme aplicado externamente. En la Tabla 3.1 (a), (b) y (c) se muestran los valores de cada uno de los parámetros incluidos en el Hamiltoniano.

CAPA FM

Parámetro	Valor (meV)
$J_{\text{ex AB}}$	7.77
$J_{\text{ex BC}}$	3.3
$J_{\text{ex CA}}$	4.65

(a)

CAPA AFM

Parámetro	Valor (meV)
J_1	15.54
J_2	6.6
J_3	9.4
J_4	8.66

(b)

INTERFAZ

Parámetro	Valor (meV)
J_{1A}	-2
J_{1B}	-0.5

(c)

Tabla 3.1. Valores de las integrales de intercambio.

La constante de anisotropía utilizada en las simulaciones para la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ es $K_A = 1.24844$.

Como ya se había explicado anteriormente, las manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ se caracteriza por tener iones Mn^{4+} ($S=3/2$), que están enlazados con los iones Ca^{2+} , Mn^{3+eg} y $\text{Mn}^{3+eg'}$ ($S=2$) que se relacionan con La^{3+} . Para el caso de la capa FM, se consideraron tres tipos de enlaces $\text{Mn}^{3+eg}-\text{O}-\text{Mn}^{4+d3}$, $\text{Mn}^{3+eg'}-\text{O}-\text{Mn}^{4+d3}$ y $\text{Mn}^{3+eg'}-\text{O}-\text{Mn}^{3+eg}$, con parámetros de doble intercambio Jex_{ab} , Jex_{bc} y Jex_{ca} respectivamente.

Los valores numéricos de estos parámetros fueron obtenidos a partir de estudios previos. Este último fue obtenido a partir del ajuste de la simulación para obtener la temperatura de Curie (~ 260 K) para condiciones del sistema en bloque. Para obtener el parámetro de intercambio $\text{Mn}^{4+d3}-\text{O}-\text{Mn}^{4+d3}$, de la capa AFM, se llevaron a cabo simulaciones del compuesto **LaCaMnO₃**, realizando una transición de la fase paramagnética a la fase antiferromagnética a una temperatura de ~ 120 K. las constantes de anisotropía fueron obtenidas de la literatura [64], y se presentan en la tabla 3.1, en la dirección del plano (100).

Por otro lado se empleó el algoritmo de metrópolis para el movimiento de los espines, con el fin de obtener las propiedades termodinámicas en equilibrio tales como magnetización, energía, calor específico, susceptibilidad magnética, curvas de histéresis, resistividad y magnetorresistencia. Para llevar a cabo las simulaciones se emplearon alrededor de 5×10^3 pasos de Monte Carlo (mcs) por cada espín.

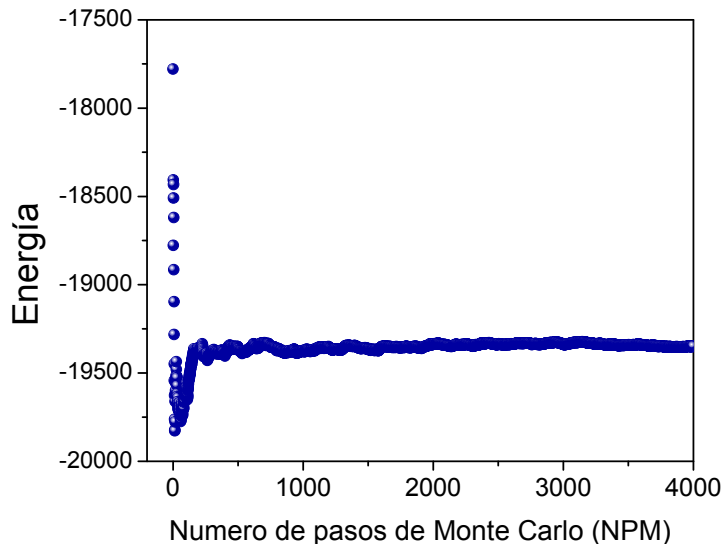


Figura 3.4 Energía en función del número de pasos de Montecarlo para una temperatura de 200K.

Como es sabido, el sistema alcanza el equilibrio termodinámico después de cierta cantidad de pasos de Monte Carlo. Esta situación se presenta en la figura 3.4, en la que se muestra la variación de la energía y la magnetización en función de mcs. Por lo tanto, los promedios de los observables deben hacerse a partir de cierto valor de mcs, denominado valor de corte. El número total de iones empleados en la simulación es $L^2(d_F+d_A)$, donde L^2 es el número de átomos por plano basal, d_F y d_A son los espesores correspondiente a las capas FM y AFM.

3.5 Cálculo de observables

Las principales cantidades de interés son la energía, que se calcula en concordancia con el Hamiltoniano, dependiendo del modelo empleado. La magnetización por sitio magnético, el calor específico y la susceptibilidad magnética. Así mismo los ciclos de histéresis $M(H)$, de donde se pueden calcular cantidades como campo coercitivo, magnetización de remanencia y el campo de exchange bias. Además, se pueden determinar la resistividad y la magnetoresistencia. La proporcionalidad entre las fluctuaciones en una variable y la susceptibilidad de dicha variable a un cierto campo conjugado se conoce como el Teorema de Respuesta Lineal o Teorema de Fluctuación - Disipación [65,66]. De esta manera es posible calcular susceptibilidades en el marco de cálculos MC a partir de mediciones de las fluctuaciones de una determinada variable. El calor específico por espín se calcula a partir de las fluctuaciones en la energía como [67]:

$$c = \frac{k_B \beta^2}{N} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (3.2)$$

En este modelo, formado por N iones de Mn representados por espines \vec{S}_i tipo Heisenberg, se puede calcular además la magnetización promedio en equilibrio $\langle m \rangle$ sobre todos los estados del sistema como:

$$\langle m \rangle = \frac{1}{N(NPM - N_c)} \sum (\vec{M}_i \cdot \vec{M}_i)^{1/2} \quad (3.3)$$

Donde

$$\vec{M}_i \cdot \vec{M}_i = M_i^2 = \left(\sum_{j=1}^N S_{jx} \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N S_{jy} \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^N S_{jz} \right)^2 \quad (3.4)$$

El índice i indica cada uno de los pasos de Monte Carlo, realizando un barrido completo a la red, el índice j representa cada uno de los átomos de la red, NPM representa el número máximo de pasos de Monte Carlo y N_c indica el número de pasos de corte, a partir del cual se realizan los promedios en equilibrio para el cálculo de los observables. Posterior al cálculo de la magnetización y determinando sus fluctuaciones, se puede obtener la función respuesta denominada susceptibilidad magnética por espín.

$$\chi = \frac{\beta}{N} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2) \quad (3.5)$$

3.6 Modelo híbrido de Kronig – Penney para la CMR

Cada modelo tiene sus fortalezas y sus debilidades, es por eso que en ciertas ocasiones se recurre a modelos híbridos que se complementan entre sí para poder determinar una característica común en un sistema. En el caso particular del estudio de la magnetorresistencia colosal (CMR) aún no se ha podido encontrar un modelo adecuado, que explique su origen y comportamiento para todos los materiales en los que este fenómeno se observa. Uno de los modelos que ha podido brindar una aproximación para la CMR, es la propuesta de Vandewalle et al. [68], que se basa en los grados de libertad electrónicos y de la red, más concretamente en los grados de libertad magnéticos. Esta propuesta muestra que la correlación entre espines, es uno de los componentes más importantes para entender la CMR, como una propiedad de transporte en presencia de campos magnéticos.

En este modelo se combinan tres componentes, para enfatizar los grados de libertad magnéticos:

- El modelo de Heisenberg para los espines magnéticos.
- La formula de Drude para la conductividad eléctrica.
- El esparcimiento producido por los saltos electrónicos (*hopping*).

Estos tres elementos se combinan en el modelo híbrido de la siguiente manera, desde el punto de vista de los enlaces iónicos parcialmente covalentes en el plano, los portadores cuasilocalizados se supone que son electrones (carentes de espín), que constan de un salto lineal a lo largo del campo eléctrico aplicado a través de la red. La fuerza de Lorentz es despreciada aquí, debido a que el camino medio es pequeño. En los experimentos computacionales, se lanza un electrón aleatoriamente desde la izquierda hacia la derecha de la muestra. Cada electrón salta de la siguiente manera; en un *cluster* magnético el salto electrónico es libre. Cuando el electrón llega a una pared magnética, él es detenido con una probabilidad $(1-p)$ o es transmitido con una probabilidad p .

En la figura 3.5 se presenta un diagrama esquemático de la muestra y el movimiento de los electrones, que depende de la temperatura. Por analogía al efecto túnel, p se asume como una función exponencial de la medida del tamaño del *cluster* que está por delante del electrón, es decir:

$$p = 1 - \exp(-\gamma s) \quad (3.6)$$

Donde γ es un parámetro adimensional que representa el valor de la barrera del potencial del *cluster* y s la longitud del mismo. No existe un tiempo de retención en el sitio, ni arrastre magnético, ni fonónico o ningún otro tipo de dispersión. A cada paso de tiempo, la estructura magnética es recalculada de acuerdo con el procedimiento de Monte Carlo para el hamiltoniano de Heisenberg. Donde se cuenta el tiempo τ que le toma al portador llegar al lado derecho de la muestra. Siguiendo la formula de Drude, la resistividad se puede escribir como:

$$\rho = \frac{\tau}{L^2} \quad (3.7)$$

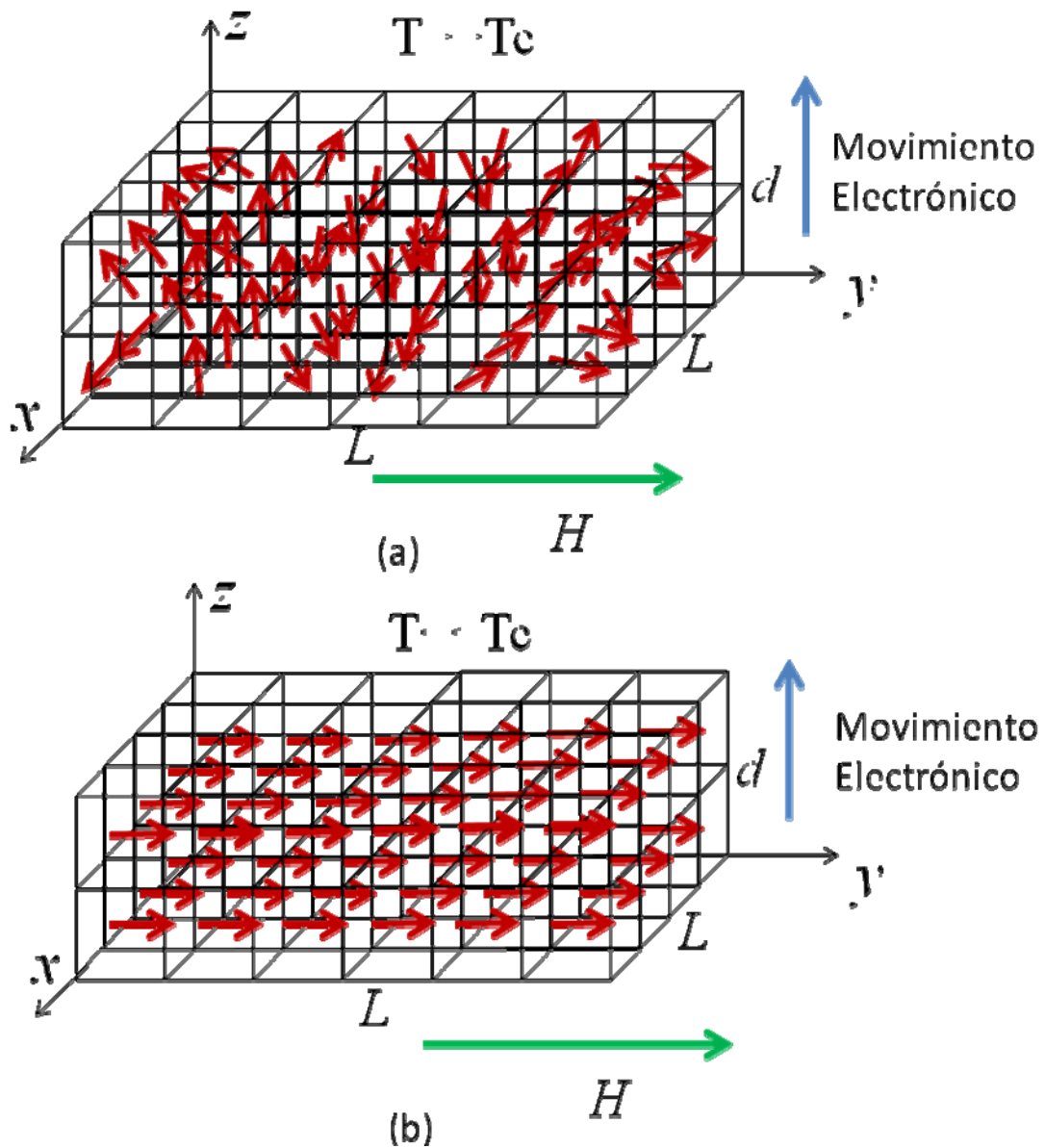


Figura 3.5 Representación esquemática de la muestra, el movimiento electrónico y el campo magnético externo aplicado.

Con L siendo el tamaño de la red. Aquí lo que se considera es un tiempo de espera, no un tiempo de relajación, para que el electrón este listo para pasar a través de un dominio magnético. Este tiempo de espera es medido hipotéticamente por la longitud del dominio, o su tiempo de vida. Esta es una consideración netamente geométrica y no una consideración de fluctuaciones

térmicas en física. Para determinar el tiempo τ que tarda un electrón en cruzar la muestra, se emplea la siguiente expresión:

$$\tau = d + \frac{d}{s} \sum_{i=1}^{+\infty} [1 - \exp(-\gamma s)]^i \text{ Para } s < d \quad (3.8)$$

Siendo i el número de veces que el electrón queda bloqueado en una pared magnética antes de que sea transmitido al siguiente sitio. En la figura 3.6 se muestra un diagrama de flujo de la simulación, empleando el modelo de Heisenberg clásico.

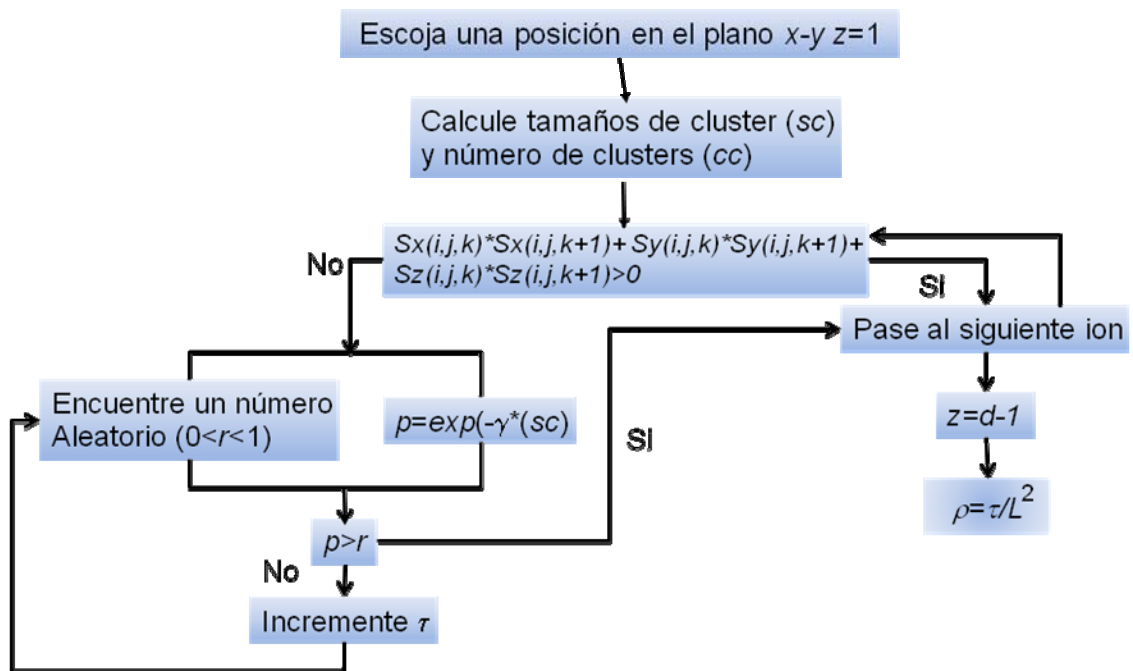


Figura 3.6. Diagrama de flujo de la simulación empleado en la implementación del modelo de Heisenberg para determinar la resistividad en función de la temperatura.

La magnetorresistencia (MR) se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$MR = \frac{\rho(0) - \rho(h)}{\rho(0)} \quad (3.9)$$

Siendo $\rho(0)$ y $\rho(h)$ la resistividad para campos externos aplicados con valor cero y diferente de cero respectivamente.

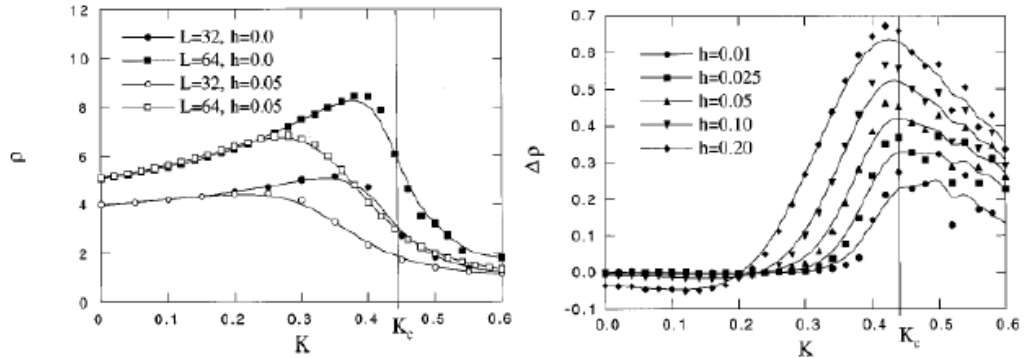


Figura 3.7. Resistividad ρ teórica y magnetorresistencia $\Delta\rho$, en función del inverso de la temperatura, para campos magnéticos y tamaños de red distintos, donde $K = J/kBT$.

3.7 Modelo de Kiwi para determinar el Exchange bias

El método que se utilizó para estudiar el fenómeno del Exchange Bias se basa en el modelo de Kiwi [69], el cual básicamente consiste en una asimetría en la interfase de las superficies FM ($\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$) AFM ($\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$). Esta asimetría va a estar dada por dos integrales de intercambio diferentes, cada una va a gobernar la interacción de una subred AFM con la capa FM. La asimetría se logra proponiendo que en la interface se tengan dos integrales de intercambio diferentes (J_{11} , J_{12}) y cada integral de intercambio describe la interacción de la capa FM con una de las subredes AFM.

3.8 Diseño de la interfaz

Antes de mostrar los resultados obtenidos es importante hacer unas observaciones sobre la interfaz gráfica y dar detalles de su diseño y su gran utilidad.

Una interfaz es un dispositivo que permite comunicar dos sistemas que no hablan el mismo lenguaje. Restringido a aspectos técnicos, se emplea el término interfaz para definir el juego de conexiones y dispositivos que hacen posible la comunicación entre dos sistemas. Sin embargo, cuando aquí hablamos de interfaz nos referimos a la cara visible de los programas tal y como se presenta a los usuarios para que interactúen con la máquina. La interfaz gráfica implica la presencia de un monitor de ordenador o pantalla constituida por una serie de menús e iconos que representan las opciones que el usuario puede tomar dentro del sistema.

Como se mencionó anteriormente la interfaz se diseñó y se programó haciendo uso del lenguaje de programación visual Basic. El porqué de la escogencia de este lenguaje radica en que cumple con las características deseadas para la aplicación de este trabajo investigativo. **Visual Basic 6.0** es uno de los lenguajes de programación que más entusiasmo despierta entre los programadores de PCs, tanto expertos como novatos. En el caso de los programadores expertos por la facilidad con la que desarrollan aplicaciones complejas en poco tiempo (comparado con lo que cuesta programar en **Visual C++**, por ejemplo). Es un lenguaje de programación visual, también llamado lenguaje de 4ª generación. Esto quiere decir que un gran número de tareas se realizan sin escribir código, simplemente con operaciones gráficas realizadas con el ratón sobre la pantalla.

La aplicación **Visual Basic** de **Microsoft** puede trabajar de dos modos distintos: en modo de diseño y en modo de ejecución. En **modo de diseño** el usuario construye interactivamente la aplicación, colocando **controles** en el **formulario**, definiendo sus **propiedades**, y desarrollando **funciones** para gestionar los **eventos**.

La aplicación se prueba en **modo de ejecución**. En ese caso el usuario actúa sobre el programa (introduce **eventos**) y prueba cómo responde el programa. En resumen, se puede decir que Visual Basic ofrece gran cantidad de herramientas gráficas y es un lenguaje que permite al programador diseñar a su gusto. Cuando se crea un programa en visual Basic, habrá que dar dos pasos:

- Diseñar y crear la parte gráfica, es decir, seleccionar los controles o ventanas que se consideren necesarios para que la interfaz sea amigable con el usuario.
- Realizar la programación que gestione la respuesta del programa ante los distintos eventos, es decir, editar el código en lenguaje Visual para cada uno de los controles que se diseñaron para ejecuten lo deseado por el usuario.

Teniendo claro el objetivo del tema objeto de investigación que se propone, la interfaz debía tener unos controles sencillos y fáciles de manipular por cualquier usuario interesado en simular la evolución de las bicapas **La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃/La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃**. Para esto, se tuvieron en cuenta parámetros de diseño de software tales como:

- Considerar enfoques alternativos, juzgando a cada uno con base en los requisitos del problema, los resultados disponibles y los criterios de calidad.
- Poder seguir los pasos de diseño hasta el modelo de análisis.
- El diseño no va a reinventar nada que ya esté inventado.
- Presentar uniformidad e integración.

- Debe estructurarse para admitir cambios.
 - El diseño no es escribir código y escribir código no es diseñar.
 - Valorar la calidad del diseño mientras se crea, no después de terminado.
- A la hora de realizar el diseño del software se deben plantear las siguientes preguntas:
- ¿Qué criterios se pueden usar para dividir el software en componentes individuales?
 - ¿Cómo se separan los detalles de una función o de la estructura de datos de la representación conceptual del software?
 - ¿Existen criterios uniformes que definan la calidad técnica de un diseño de programas?

A partir de esos criterios de diseño y aprovechando las bondades del lenguaje de programación elegido se procedió a realizar el diseño de la interfaz y el resultado fue una aplicación gráfica bastante útil, que permite a un investigador en manganitas desarrollar simulaciones con una monocapa ferromagnética y con una bicapa ferro/antiferro, variando parámetros como la temperatura, el campo magnético, la cantidad de pasos de Montecarlo y la posibilidad de observar la red cristalina que representa los iones de Manganeso y las gráficas de los observables físicos que describen el comportamiento magnético de las manganitas como lo son la energía interna, la magnetización, el calor específico y la susceptibilidad magnética y el comportamiento eléctrico particularmente su resistividad. En la figura 3.7, se observa un diagrama de flujo que permite dar mayor claridad sobre el funcionamiento y la practicidad de la interfaz gráfica.

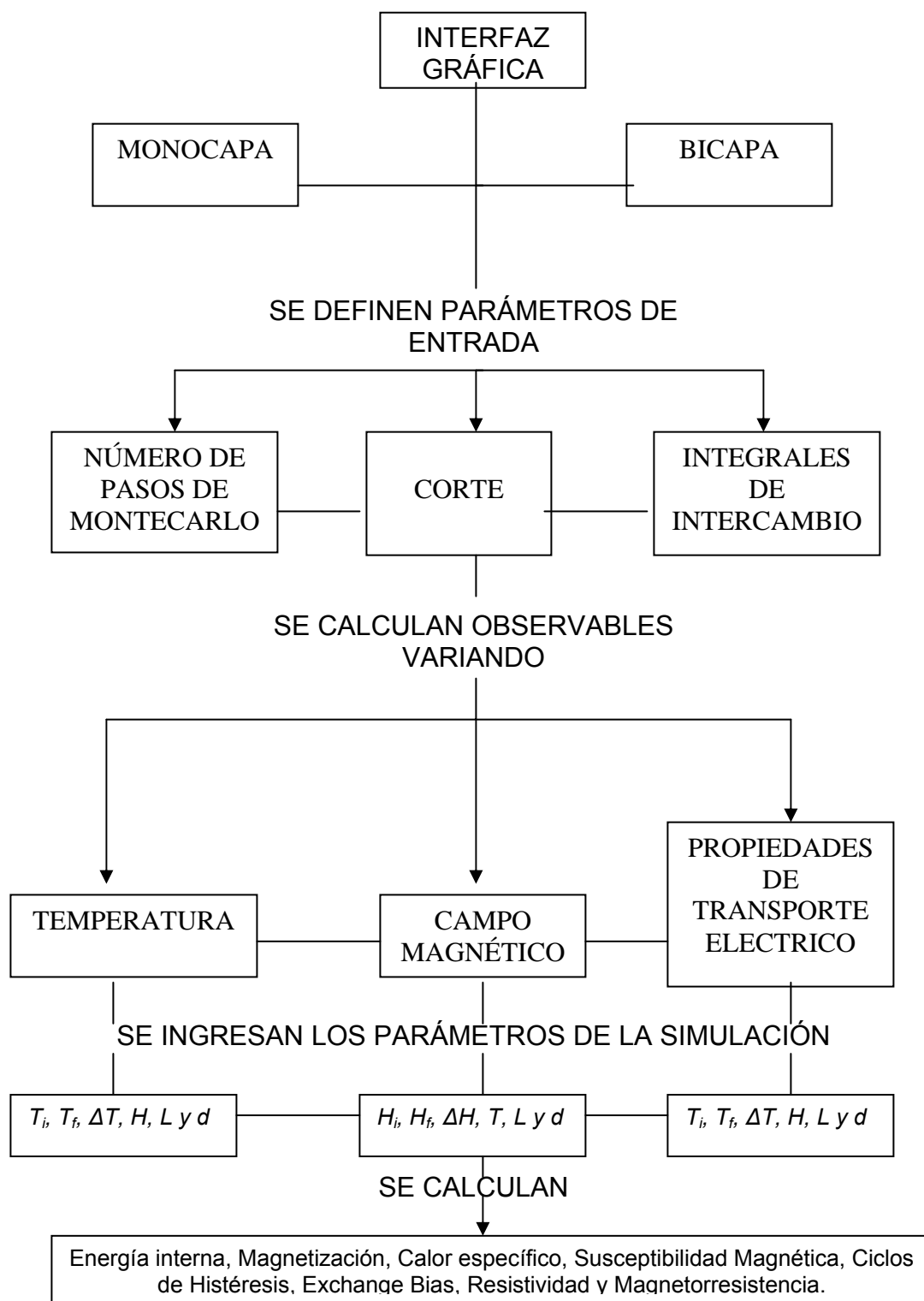


Figura 3.7. Diagrama de flujo de la funcionalidad de la Interfaz Gráfica diseñada en Visual Basic para el estudio de bicapas del compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$.

El resultado de este diseño se puede observar en la figura 3.10. En ella se pueden visualizar ventanas que permiten al usuario tener muy claro las condiciones con las que se realizará la simulación y otras que le dan la libertad de escoger las mismas, evidenciando la facilidad de su manipulación.

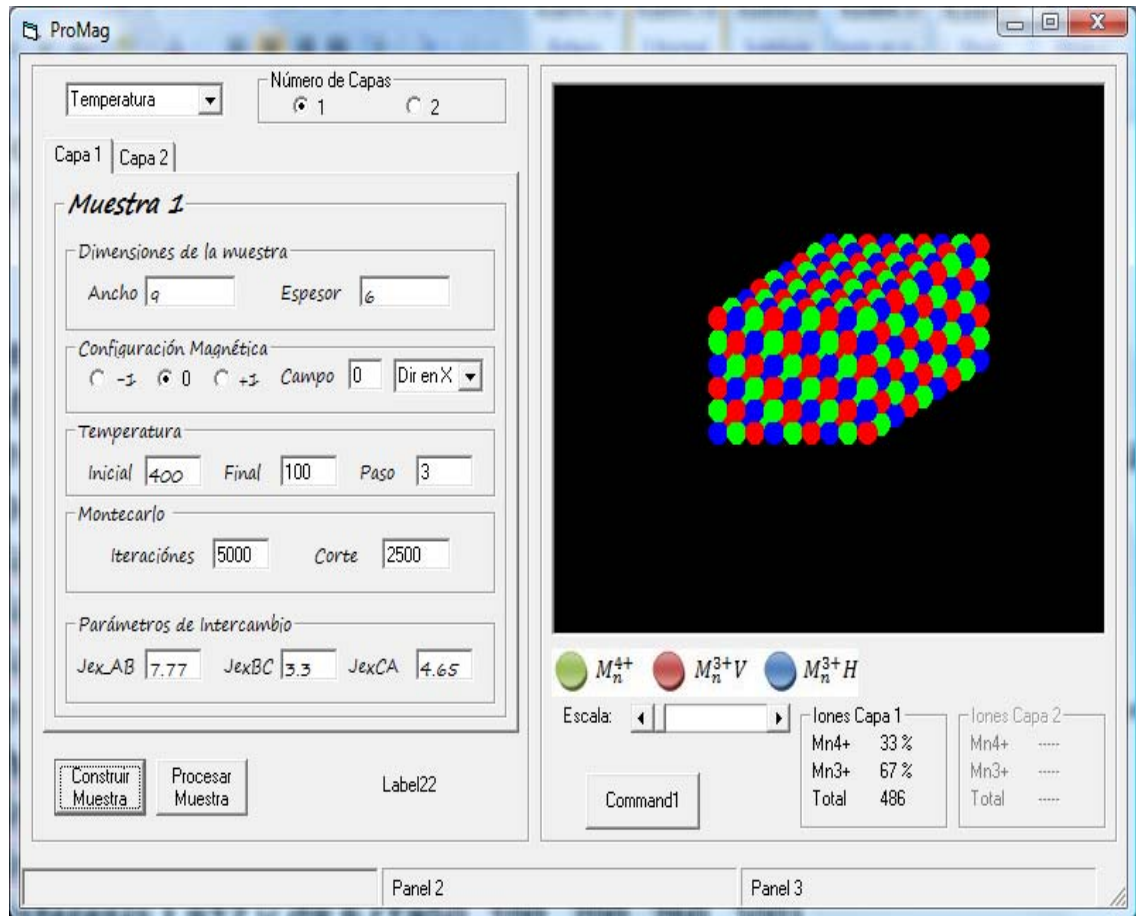


Figura 3.10. Interfaz gráfica para el estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas de la bicapa tipo manganita $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$.

3.9 Prueba del generador de números aleatorios

Debido a que el método Monte Carlo se basa en la generación de números aleatorios para moverse a través de los estados de energía del sistema, y el algoritmo Metrópolis, también emplea este sistema para el cálculo de una probabilidad aleatoria, es muy importante determinar la eficiencia de dicho generador de números aleatorios. Para probar su comportamiento de independencia lineal se generaron aleatoriamente coordenadas x, y con valores

entre 0 y 1, y se graficaron en el plano. Se observó una distribución uniforme de los puntos y no se presentó ningún patrón de dependencia entre dichos puntos. En la figura 3.11 se muestra la gráfica de las coordenadas x,y obtenidas aleatoriamente, empleando el generador de números aleatorios usado en este trabajo.

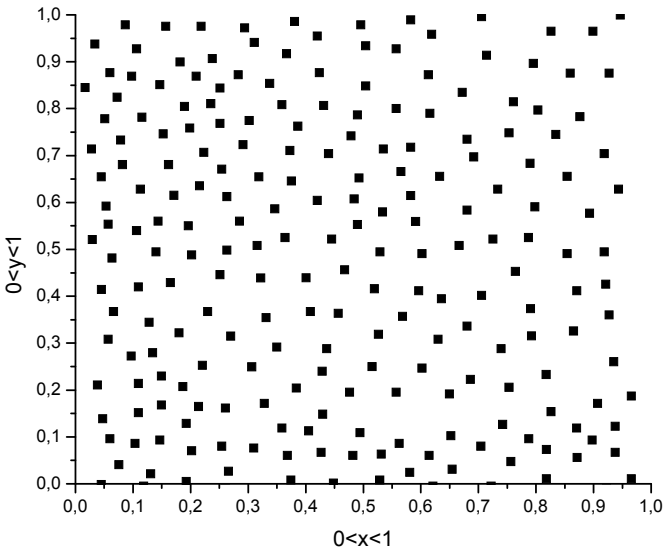


Figura 3.11. Prueba del generador de números aleatorios.

Capítulo 4

Resultados y análisis

En esta parte del trabajo se presentan los resultados obtenidos utilizando algunos de los modelos, tanto teóricos como computacionales, planteados en los capítulos anteriores.

Se realizó un estudio de la dependencia con la temperatura de la magnetización, la susceptibilidad magnética, el calor específico y la magnetorresistencia, en monocapas y bicapas de manganitas FM/AFM utilizando los compuestos $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. Adicionalmente, se hizo un análisis de las propiedades histeréticas, realizando simulaciones variando el campo magnético externo. Para ello, se utilizó el método de simulación Monte Carlo implementado con una dinámica de Metrópolis [70] y un Hamiltoniano tipo Heisenberg en tres dimensiones, con condiciones de frontera semi-periódicas. Todas las simulaciones se desarrollaron usando la interfaz gráfica.

4.1 Interfaz gráfica

La interfaz gráfica es uno de los principales resultados de este proyecto investigativo, convirtiéndose en una herramienta excelente para futuras aplicaciones con manganitas del tipo $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ por su versatilidad y facilidad de utilización.

La interfaz está dividida en dos partes, la primera posee los controles para que el usuario elija las condiciones en las que quiere que se desarrolle la simulación, y la segunda muestra la red de iones Mn y los datos necesarios sobre su estequiometría, es decir, la concentración de dichos iones.

La interfaz es una ventana muy completa que brinda al usuario la posibilidad de realizar simulaciones variando temperatura, campo magnético, pasos de Monte Carlo e integrales de intercambio. Además, permite seleccionar el tamaño de la red tanto para la monocapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (ferromagnética) como para la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$. En la figura 3.10, se evidencian las múltiples aplicaciones de la interfaz, en ella se observan todos los controles que posee, los cuales permiten realizar simulaciones de las propiedades del compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ que validan los trabajos experimentales con este tipo de compuestos.

En la figura 4.1, se muestra la interfaz gráfica para una simulación con 5000 pasos de Monte Carlo con corte en 2500 pasos, variando la temperatura para un rango

100 <math>T < 400</math> en escala Kelvin para la monocapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ con un tamaño de la red de 9 x 9 x 6.

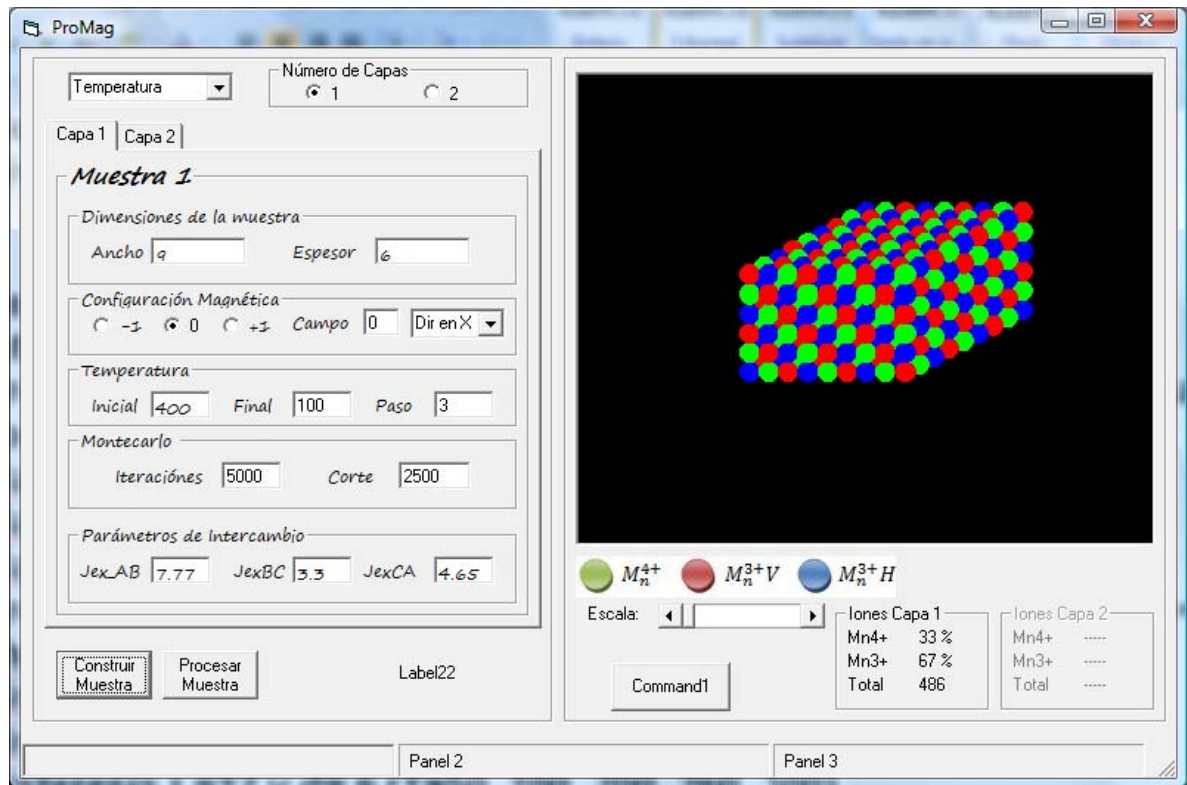


Figura 4.1. Parámetros para calcular propiedades magnéticas en función de la temperatura para una monocapa con $L = 9$ (tamaño del sustrato) y espesor $d = 6$.

4.2 Propiedades magnéticas en función de la temperatura para la monocapa

En esta primera parte, se plantea el estudio de las propiedades magnéticas y el comportamiento crítico de películas delgadas ferromagnéticas. Para esto, se propone que las películas delgadas tengan estructura de red cúbica simple, con dimensión $L \times L \times d$, donde L es el tamaño del sustrato de base cuadrada y d es el espesor de la película, medido en número de monocapas.

4.2.1 Propiedades magnéticas en función de la temperatura variando el espesor (d)

Para estas simulaciones se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros: 5000 pasos de Monte carlo con corte en 2500, la temperatura se varió entre 100 K y 400 K con un paso de temperatura $dT = 3$ K.

En la figura 4.2 (a - d) se presentan resultados de las simulaciones energía, magnetización, calor específico y susceptibilidad magnética en función de la temperatura para diferentes espesores de las películas ($d = 3, 6$ y 9). El comportamiento de estas graficas es similar al reportado en la literatura [71].

En la figura 4.2 a, se observa que para valores de temperatura altos el sistema tiende a una energía de saturación. Esto se debe a que la energía potencial que poseen los iones magnéticos se convierte en energía cinética, es decir, energía asociada al movimiento de los espines, pues la entropía (desorden) incrementa con la temperatura. Para valores de temperatura menores a la temperatura crítica (260 K), la energía presenta un cambio abrupto (una transición), de concavidad. Cuando la temperatura disminuye por debajo de T_c , la energía es baja tendiendo a cero, pues los espines sufren un proceso de congelamiento por las bajas temperaturas y por ende tienen poco movimiento.

También se observa que al aumentar el espesor de la muestra, los cambios en la energía se hacen cada vez mayores durante el enfriamiento, lo cual se debe a que la red cristalográfica presenta más partículas (iones magnéticos Mn) y por ende su energía tiende a aumentar. En este caso juega un papel muy importante la relación iones del material en bloque con respecto a iones del material en la superficie. Los iones superficiales tienen menos enlaces y por ende menor cantidad de vecinos para interactuar, disminuyéndose así la energía. En la fig 4.2 b. En esta figura se muestra un comportamiento altamente dependiente de la temperatura. Se observa una transición de un estado ferromagnético FM a un estado antiferromagnético AFM. Para valores altos de temperatura la magnetización es muy baja ($T > T_c$), ya que los espines de los iones tienen alta movilidad y son difíciles de orientar en la dirección de campo magnético (régimen paramagnético). Normalmente, a estas temperaturas se tienen una gran cantidad de dominios magnéticos y paredes de dominio. Cada una de estas regiones tiene su propia orientación magnética pero, si se se calcula la magnetización neta, esta tiende a cero. A temperaturas por debajo de T_c , se observa un aumento considerable de la magnetización. Como ya se había explicado, los espines tienden a congelarse ya sea en la dirección del campo magnético externo aplicado, o en la dirección del eje fácil de la muestra. Esto hace que el tamaño de los dominios magnéticos crezca y por ende tiende a desaparecer las paredes de dominio, formándose un mono-dominio a muy altas temperaturas (régimen

ferromagnético). Por otro lado las figuras 4.2 c y d presentan un comportamiento característico tipo lambda (λ) con un punto Máximo a la temperatura de transición. A medida que el espesor aumenta, el pico se corre hacia temperaturas más altas. Esto se debe a que el material tiende al comportamiento de bloque.

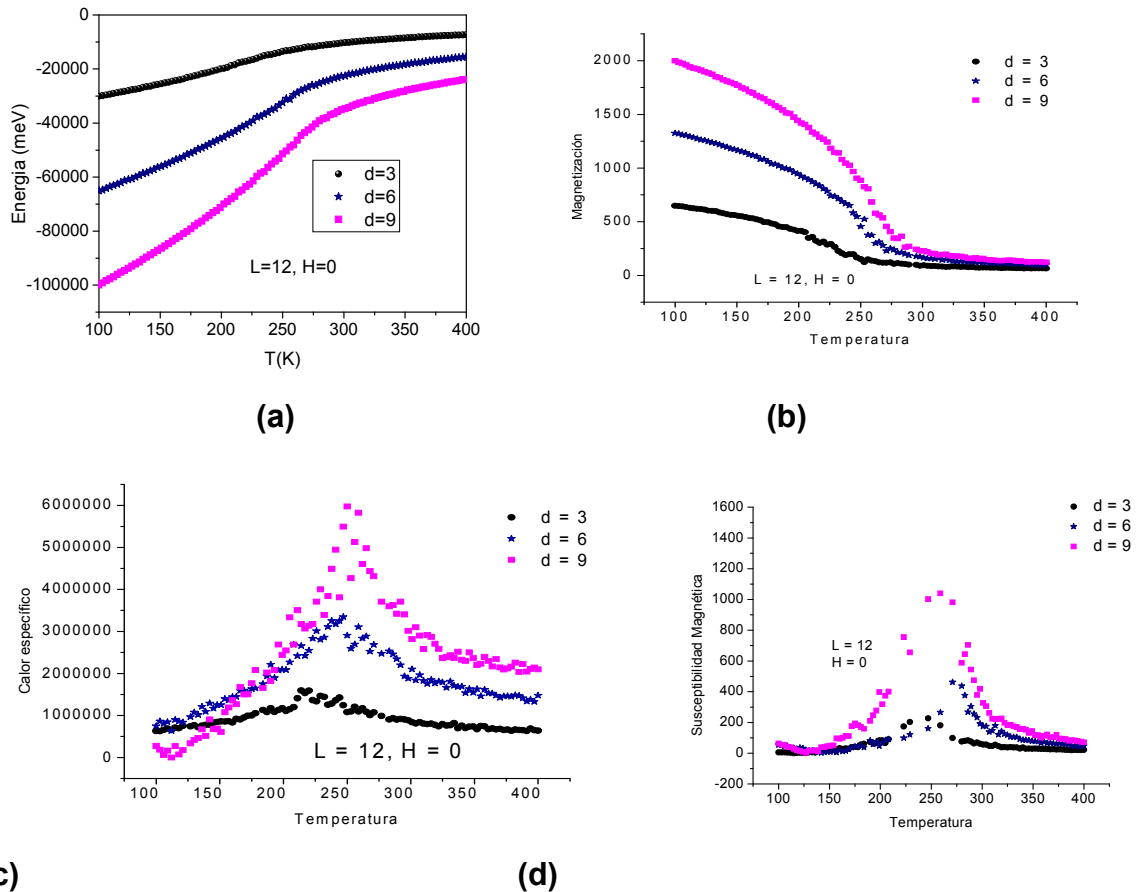


Figura 4.2. (a) Energía, (b) Magnetización, (c) Calor específico y (d) Susceptibilidad Magnética en función de la temperatura, variando el espesor (d) de la muestra.

En la figura 4.3 se realizó una grafica de la temperatura en función del inverso del espesor (d), para la susceptibilidad y el calor específico. Se tomaron en cuenta los puntos máximos, es decir, los valores de temperatura para los cuales se da la transición FM/AFM, de esta gráfica se puede inferir que a medida que aumenta el tamaño de la red, o sea, que d tiende a infinito, las funciones tienden a la temperatura de Curie T_c , que para estos materiales está reportada como 260 K.

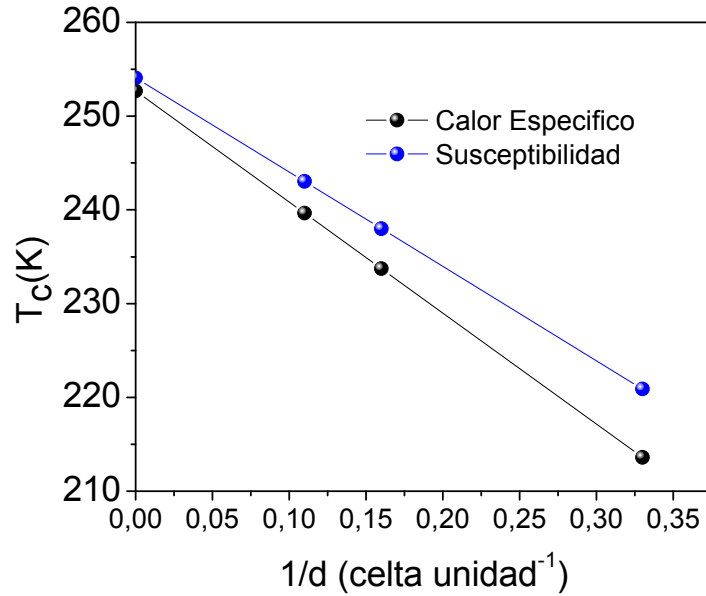
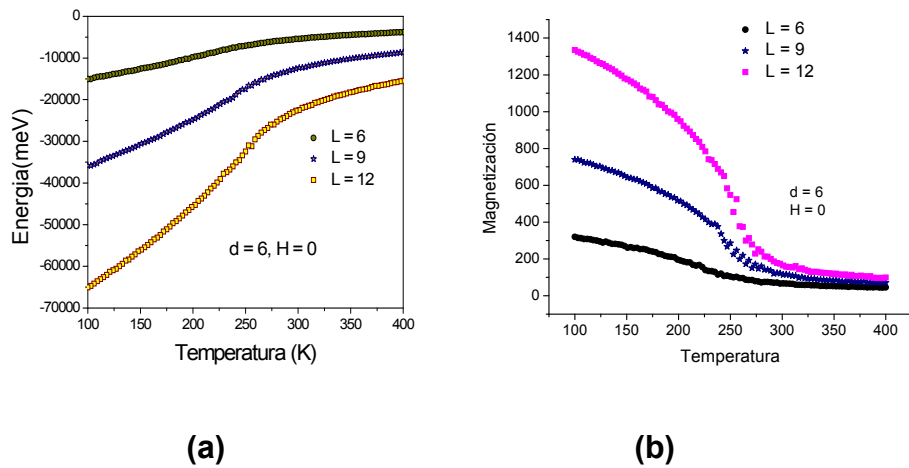


Figura 4.3. Temperatura de transición en función del inverso del espesor de la red.

4.2.2 Propiedades magnéticas en función de la temperatura variando el sustrato (L)

Para estas simulaciones se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros: 5000 pasos de Monte carlo con corte en 2500, la temperatura se varió entre 100 K y 400 K con un paso de temperatura $dT = 3$ K.

Para una red con $d = 6$, sin campo magnético aplicado y para valores de $L = 6, 9$ y 12 se obtuvo:



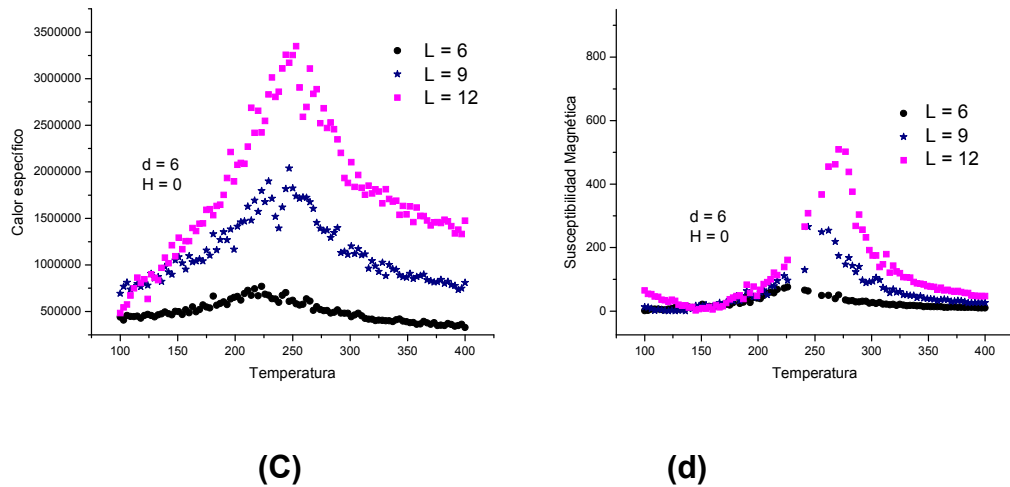


Figura 4.4. (a) Energía, (b) Magnetización, (c) Calor específico y (d) Susceptibilidad Magnética en función de la temperatura, variando el sustrato (L) de la muestra.

Los valores negativos de la energía se deben a que la transición se da desde una temperatura inicial de 400 K hasta una temperatura final de 100 K, es decir, el material es sometido a enfriamiento. Por ende, la energía se está liberando al ambiente para poder reducir la temperatura (si la muestra aumenta la temperatura la energía tomaría valores positivos).

De las figura 4.4 (a) se puede inferir que existe una relación directa entre la energía y el tamaño de la muestra, esto se explica porque si se presenta una variación en la temperatura, se va a requerir mayor energía para una muestra con más iones de Manganeso (Mn).

En la figura 4.4 (c) se observa un corrimiento del punto máximo hacía valores de temperatura cercanos a los 260 K a medida que aumenta el tamaño del sustrato (L). Al enfriar la muestra desde 400 K hasta 100 K, el calor específico y la temperatura tienen una relación inversamente proporcional, esto se debe a que los cambios de la energía son pequeños respecto de los cambios de la temperatura, al pasar el punto crítico (260 K) los cambios de energía son mayores y se puede observar una relación directamente proporcional entre dichos parámetros.

Considerando el enfriamiento al cual es sometido el material ($400 \text{ K} \geq T \geq 100 \text{ K}$), la figura 4.4 (b) revela la transición de un estado ferromagnético a un estado paramagnético para cierto valor de temperatura, este valor tiende a los 260 K a medida que el tamaño de la muestra va aumentando. En la figura 4.4 (d) podemos observar que la transición magnética está más cercana a la temperatura de Curie para una muestra con $L = 12$ que para una muestra con $L = 6$. También se puede

observar que los valores de magnetización, es decir, la densidad de momentos magnéticos, aumentan con el tamaño de la red. Esto sucede porque al aumentar las dimensiones de la monocapa habrá más iones de Mn y por ende aumentan los momentos magnéticos o espines y este aumento se refleja en el cálculo de la magnetización.

Las figuras 4.4 (a y b) evidencian un comportamiento ferromagnético de la monocapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ y las derivadas de dichas curvas mostradas en la figuras 4.4 (c y d) que representan la susceptibilidad magnética, evidencian que el material, presenta magnetismo sin un campo magnético aplicado ($H=0$). Además, se observa en la figura 4.4 (d) que los puntos máximos tienden a la temperatura de Curie [71] a medida que el tamaño de la muestra aumenta.

En la figura 4.5 se realizó una grafica de la temperatura en función del inverso del sustrato (L), para la susceptibilidad y el calor específico. Se tomaron en cuenta los puntos máximos, es decir, los valores de temperatura para los cuales se da la transición FM/AFM, de esta gráfica se puede inferir que a medida que aumenta el tamaño del sustrato, o sea, que L tiende a infinito, las funciones tienden a la temperatura de Curie T_c .

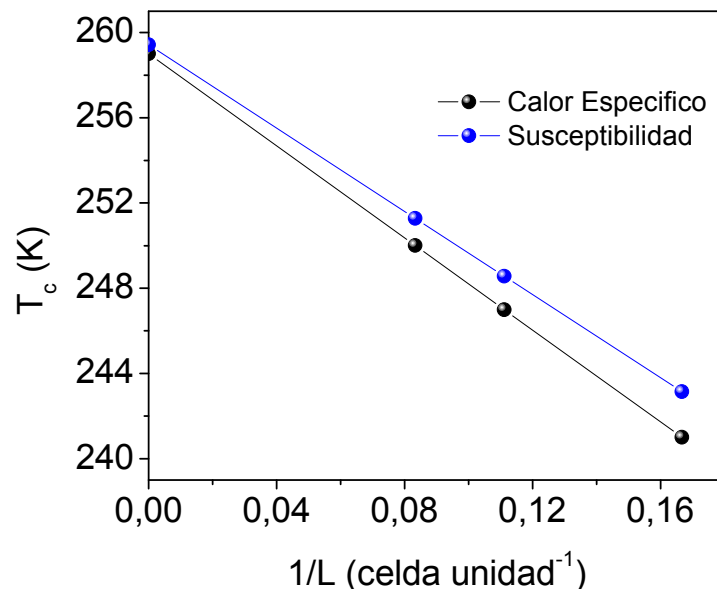


Figura 4.5. Temperatura de transición en función del inverso del sustrato (L) de la red.

4.2.3 Propiedades magnéticas en función de la temperatura variando el campo magnético (H)

Siguiendo con los parámetros utilizados en las simulaciones variando el espesor de la muestra (d) y el sustrato (L), los resultados de los observables físicos en función de la temperatura y variando el campo magnético (H) son:

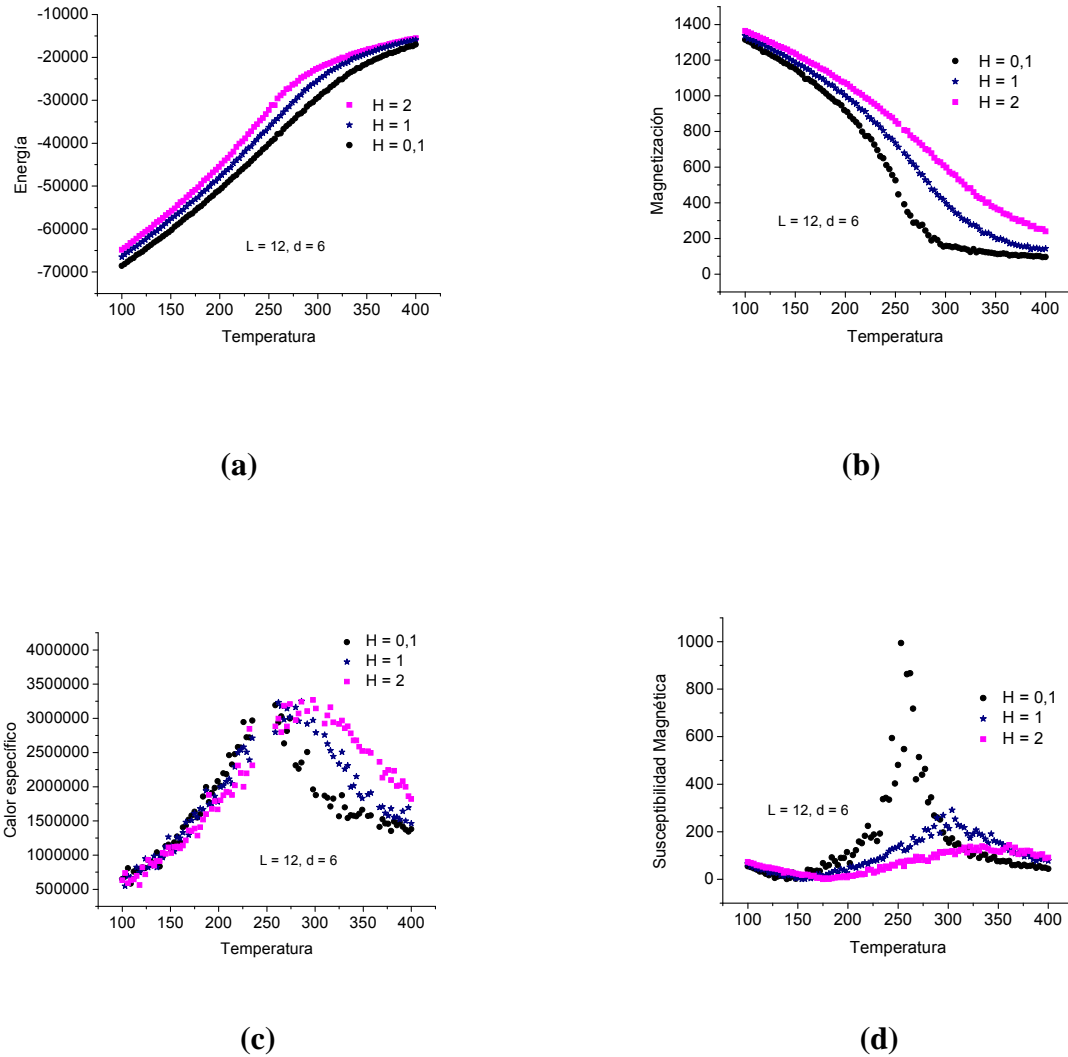


Figura 4.6. (a) Energía, (b) Magnetización, (c) Calor específico y (d) Susceptibilidad Magnética en función de la temperatura, variando el campo magnético (H) para una muestra 12 x 12 x 6.

Cuando se presentan variaciones de campo magnético durante el enfriamiento de la monocapa, las variaciones de la energía interna del sistema son mínimas antes de pasar por el punto crítico ($T \approx 260\text{K}$) y este fenómeno es más notorio a medida que se aumenta la intensidad del campo magnético como se puede ver en la figura 4.6 (a). Después del punto crítico, los cambios en la energía interna son mucho mayores.

En la figura 4.6 (c), se puede observar que el calor específico antes del punto máximo presenta valores distintos al variar el campo, este hecho se entiende porque en esta zona los cambios de la energía se hacen mínimos aumentando el campo magnético. Para la región entre 260 K y 100 K (considerando que es un enfriamiento), se observa una independencia del calor específico del campo magnético, pues para distintos valores de H las curvas están superpuestas.

De la figura 4.6 (b) se puede inferir que para temperaturas superiores a la temperatura de Curie T_c el magnetismo de la muestra se pierde abruptamente, aunque este fenómeno se hace más evidente para magnitudes de campo pequeñas. En la figura 4.6 (d) se observa que el efecto del campo magnético sobre la muestra es disminuir la intensidad del punto máximo de la susceptibilidad, resultado lógico porque al aumentar el campo magnético las variaciones de las magnetizaciones se hacen menores.

Al aumentar el campo magnético las transiciones son menos abruptas y la T_c adquiere valores mayores que 260 K. Otra observación importante es que los campos magnéticos son una energía adicional a la energía aportada por la temperatura, es por esto, que las curvas de energía presentan una saturación a temperaturas menores a medida que se aumenta el campo magnético.

Otro resultado importante que se puede apreciar en las curvas de magnetización es que al aumentar la temperatura aumenta la entropía del sistema y por esto su magnetismo se hace nulo para valores altos de T, al aumentar el campo magnético, la entropía del sistema disminuye, es decir, aumenta el orden de los espines.

Por otro lado, es importante recalcar que al aumentar el campo magnético se presenta un corrimiento del punto máximo de la susceptibilidad hacia valores mayores que 260 K, resultado bastante interesante porque la transición magnética se está dando cerca de la temperatura ambiente y esto amplía el interés en estos materiales pues se convierten en potenciales herramientas a la hora de diseñar dispositivos de almacenamiento de información por su magnetismo.

4.3 Propiedades magnéticas en función del campo magnético para la monocapa

Estas simulaciones se realizaron con 5000 pasos de montecarlo, con corte en 2500. El ciclo de histéresis se hizo variando el H entre -4 y 4, se variaron las dimensiones de la red (d y L) y se mantuvo una temperatura constante de 100 K.

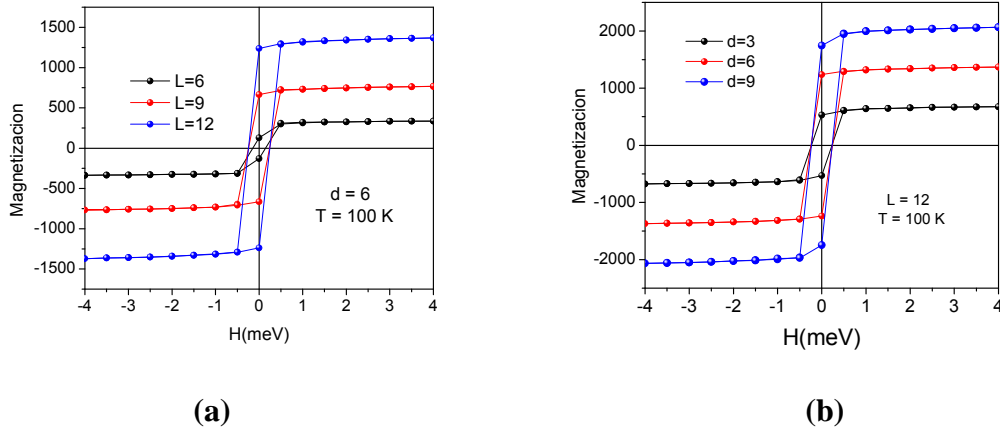


Figura 4.7. Ciclos de histéresis variando L (a) y variando d (b).

En la figura 4.7 se observa que el campo coercitivo prácticamente no depende del espesor. Esto debido a que esa es una propiedad intrínseca y no depende de las dimensiones del sistema, sino de las propiedades físicas del material, como son las interacciones entre los iones magnéticos. Sin embargo se observa un aumento en la magnetización de saturación, que si depende de la cantidad de iones magnéticos que puedan orientarse en determinada dirección.

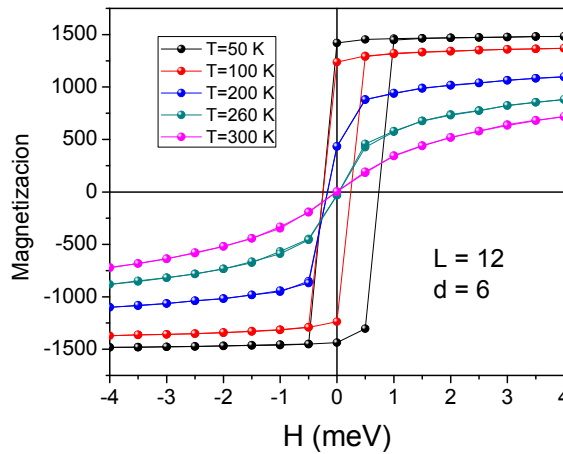


Figura 4.8. Ciclos de histéresis variando la temperatura.

En la figura 4.8 se puede deducir que a temperaturas bajas los espines están congelados y el campo magnético aplicado debe ser considerable para moverlos y buscar alinearlos. Para temperaturas altas los espines presentan una menor resistencia y se pueden alinear mucho más fácil.

4.4 Propiedades eléctricas de la monocapa

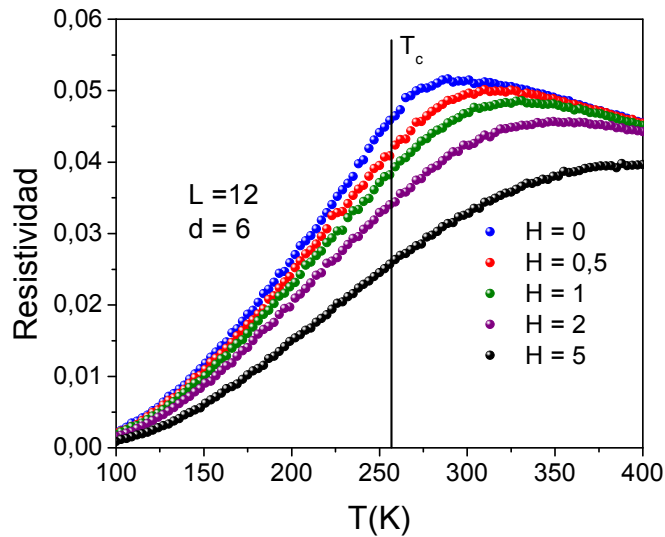


Figura 4.9. Resistividad en función de la temperatura, variando el campo magnético.

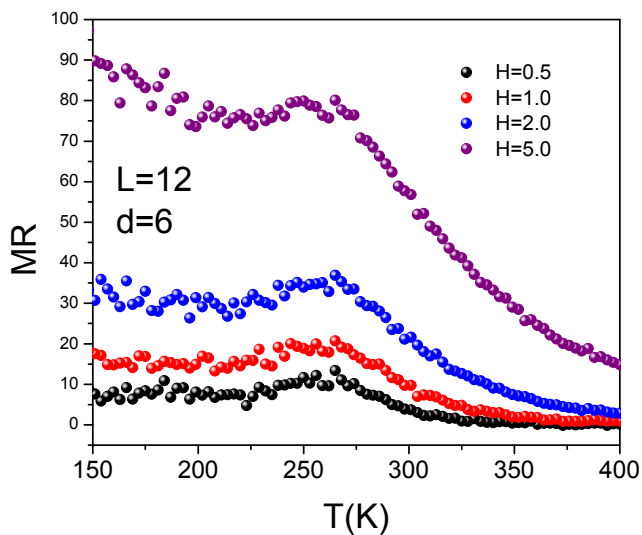


Figura 4.10. Magnetorresistencia en función de la temperatura para distintos valores de H .

En la figura 4.9 se presenta la resistividad en función de la temperatura a diferentes campos magnéticos externos aplicados los datos a campo magnético cero son característicos de las manganitas de ancho de banda intermedio. Primero se tiene un comportamiento aislante (pendiente negativa), por encima de T_c en el régimen paramagnético. Esto es muy interesante, ya que cuando la temperatura decrece, el comportamiento metálico comienza a aparecer. Este comportamiento aislante no es fácil de explicar empleando el mecanismo de doble intercambio, en el cual, los electrones e_g simplemente son dispersados debido a los espines localizados desordenados. Posteriormente, cerca de T_c ocurre una transición abrupta en la resistividad, permitiendo un comportamiento metálico cerca del régimen ferromagnético. A medida que T tiende a cero, la resistividad converge a un valor alto. El resultado más importante de la figura 4.9 es la influencia del campo magnético en la resistividad [72]. Se observa la formación de una bomba en la resistividad ρ cerca de T_c , y la altura de la bomba disminuye a medida h disminuye. Esta bomba es un síntoma de la existencia de una transición de percolación en vez de una estricta transición aislador-metal. En ambos lados de T_c la resistividad ρ disminuye exponencialmente. Este comportamiento decreciente observado experimentalmente en la fase de altas temperaturas no tiene nada que ver con una fase semiconductor o una transición metal aislado como casi siempre se supone, más bien se relaciona con el número de estados finales disponibles en la dispersión [73].

La figura 4.10 presenta la magnetorresistencia en función de T para diferentes campos magnéticos externos aplicados. Los resultados muestran que campos magnéticos relativamente bajos son suficientes para producir cambios en la resistividad en factores grandes. Se puede observar además la aparición de un pico cerca a la temperatura de Curie. Los grandes valores de magnetorresistencia se deben principalmente a la gran resistividad de la fase metálica que normalmente es mucho mayor que en el caso de los metales puros. Para tener un mejor entendimiento de la CMR el factor más importante parece ser la naturaleza del estado aislador en el régimen paramagnético por encima de T_c y sus propiedades de alta polarizabilidad. Como es presentado por diversos autores [74], note que la MR es muy grande incluso a muy bajas temperaturas en lo más profundo de la fase ferromagnética.

4.5 Propiedades magnéticas de la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$

Las simulaciones se realizaron conservando los mismos parámetros de entrada que en la monocapa, es decir, con 5000 pasos de Monte Carlo y con corte en 2500.

4.5.1 Propiedades magnéticas de la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ en función de la temperatura

Las propiedades magnéticas de la bicapa en función de la temperatura se realizaron haciendo uso de la interfaz gráfica, estas simulaciones se ejecutaron variando las dimensiones de la muestra, particularmente el espesor de la capa FM df y el espesor de la capa AFM da . Se conservó el tamaño del sustrato con un valor $L = 12$, el enfriamiento de la muestra fue entre 400 K y 100 K y sin campo magnético aplicado.

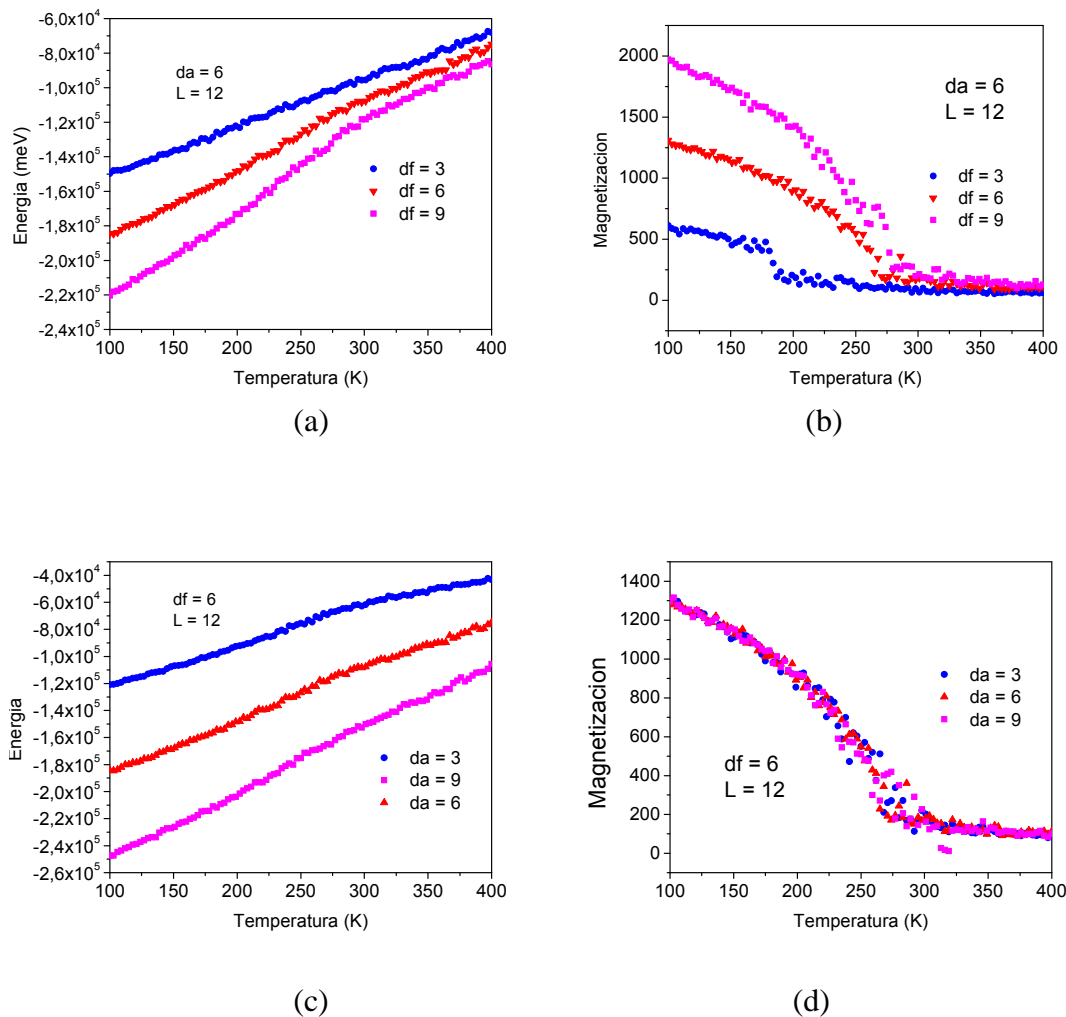
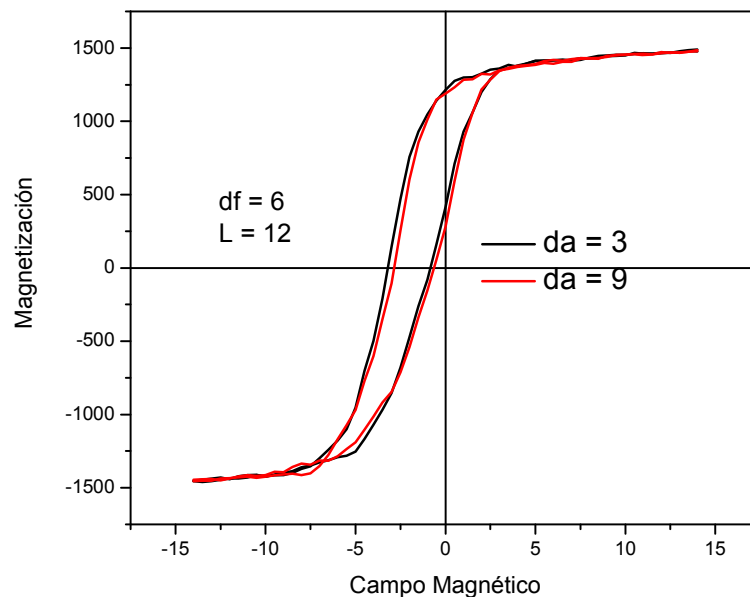


Figura 4.11. Propiedades magnéticas de la bicapa FM/AFM variando la temperatura para diferentes espesores (a) Energía variando espesor de la capa FM, (b) Magnetización variando espesor de la capa FM (c) Energía variando espesor de la capa AFM, (b) Magnetización variando espesor de la capa AFM.

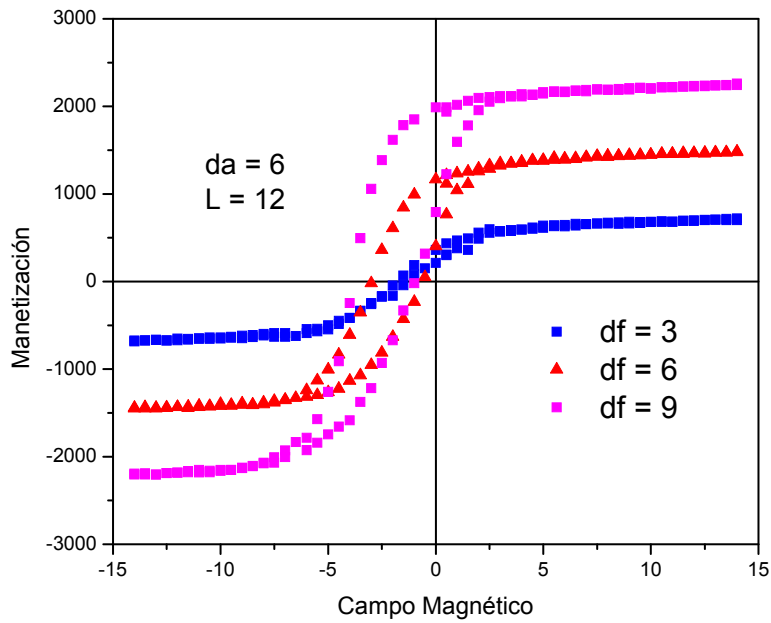
En las figuras 4.11 (a) y 4.11 (c), se puede observar que la energía no tiene un punto de saturación tan definido como en el caso de la monocapa FM, esto fenómeno es debido a la capa AFM se opone a la transición del estado paramagnético al estado ferromagnético durante el enfriamiento de la muestra. En las figuras 4.11 (b) y 4.11 (d), se observa que la magnetización de la bicapa, no depende de las dimensiones de la capa AFM, es decir, la magnetización de la bicapa es producida por la capa FM y las dimensiones de ésta capa si afectan las características magnéticas del sistema.

4.5.2 Propiedades magnéticas en función del campo magnético para la bicapa $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$

Las propiedades magnéticas de la bicapa en función del campo magnético se realizaron haciendo uso de la interfaz gráfica, estas simulaciones se ejecutaron variando las dimensiones de la muestra, particularmente df y da . Se conservó el tamaño del sustrato con un valor $L = 12$, el enfriamiento de la muestra fue entre 400 K y 100 K y el campo magnético se varió entre $-15 \leq H \leq 15$.



(a)



(b)

Figura 4.12. Propiedades magnéticas de la bicapa FM/AFM variando el campo magnético para diferentes espesores (a) Ciclos de histéresis de la bicapa FM/AFM variando el espesor de la capa AFM (c) Ciclos de histéresis de la bicapa FM/AFM variando el espesor de la capa FM.

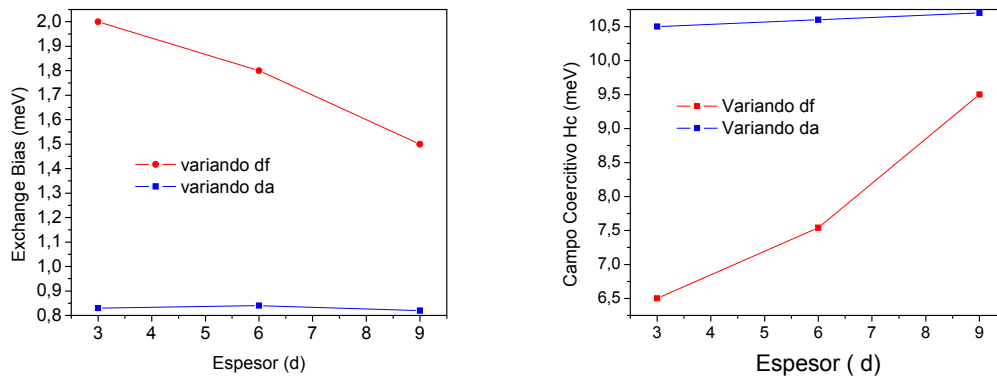


Figura 4.13. Dependencia con respecto a los espesores FM y AFM del (a) Exchange bias y (b) el campo coercitivo.

La figura 4.12 (a) muestra el corrimiento de los ciclos de histéresis realizados a un temperatura $T=50$ K, después de un enfriamiento a campo 5 Oe, para diferentes espesores de la capa AFM, manteniendo constante el espesor de la capa FM.

Como se observó, los resultados revelan insensibilidad del campo de Exchange bias y el campo coercitivo con respecto al espesor de esta capa. Resultados experimentales similares donde H_{EB} parece ser independiente del espesor de la capa AFM para nanoestructuras, como se ha reportado en la literatura de estos compuestos [75].

En lo que concierne a la dependencia del campo Exchange bias con respecto a d_F , los resultados revelan una fuerte dependencia de estos dos parámetros (fig. 4.12 (b)) y la relación recíproca entre estas dos cantidades como puede concluirse a partir del ajuste presentado en la figura 4.13 (a). Tradicionalmente se ha asumido que tanto el Exchange bias como el campo coercitivo varían como $H \sim 1/d_F$ [76]. Esto se puede relacionar como una simple consecuencia del hecho de que los efectos del Exchange bias son fenómenos interfaciales. Sin embargo, Stiles y McMichael [77] argumentaron que la dependencia del Exchange Bias puede tener la forma:

$$H_{EB} \propto \frac{1}{d_F^m}, \quad (4.1)$$

Donde el exponente m no necesariamente es 1. H_{EB} , En la figura 4.13 (b) se observa que el campo coercitivo aumenta con d_F y no depende de d_A . Esta característica se atribuye al hecho de que la anisotropía AFM llega a ser menos competitiva con respecto a las fluctuaciones térmicas, significando que una inversión de la capa FM puede inducir más espines reorientados en la capa AFM, y la coercividad entonces aumenta. Comportamientos similares se presentan en la literatura [78]. Los datos pueden seguir la ecuación, de acuerdo a la ley de potencias basada en la teoría de escalamiento finito [79, 80]

$$H_c \propto (d_F - d_c)^p, \quad (4.2)$$

Donde d_c ($\leq d_F$) representa el espesor crítico por debajo del cual la fuerza coercitiva tiende a cero y p puede interpretarse como un exponente crítico que caracteriza la forma como la fuerza coercitiva es influenciada a medida que d_F se aproxima a d_c .

Capítulo 5

Conclusiones y Perspectivas

Se implementaron simulaciones de propiedades magnéticas y de transporte de monocapas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ y bicapas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, empleando la técnica de Monte carlo por medio del algoritmo metrópolis, basado en el modelo clásico de espines de Heisenberg en 3D.

Para estas simulaciones se desarrolló una interfaz gráfica empleando el lenguaje de programación Visual Basic. Esta interfaz permite llevar a cabo las simulaciones de manera sencilla para el usuario.

Los resultados de energía, calor específico, magnetización y susceptibilidad magnética estuvieron acordes con los reportes de la literatura para este material, presentando temperaturas críticas cercanas a 260 K.

Para la monocapa, se observó la influencia de parámetros geométricos tales como espesor (d) y el tamaño del sustrato (L), produciéndose un corrimiento de la temperatura crítica hacia valores mayores, tendiendo a la temperatura del bloque, a medida que d y L se incrementaban, de acuerdo a la teoría de escalamiento finito.

Un campo magnético externo aplicado a la monocapa produce un corrimiento en la temperatura crítica hacia valores superiores a los 260 K, puesto que el campo magnético compite con la energía de movimiento y obliga a los espines a orientarse en su dirección.

Para el caso de los ciclos de histéresis d y L no influyen en el campo coercitivo porque es una propiedad intrínseca y no depende de las dimensiones del sistema, sino de las propiedades físicas del material, como son las interacciones entre los iones magnéticos, mientras que T, sí influye porque el ciclo de histéresis se produce por la resistencia que ejerce el sistema al cambiar el sentido de la polarización del campo magnético, por ende, para bajas temperaturas los espines son más difíciles de alinear. El campo coercitivo disminuye al incrementar la temperatura y el ciclo de histéresis se diluye puesto que la resistencia que presentan los espines es mínima, porque la temperatura proporciona una energía adicional a la que provee el campo magnético y los espines se alinean con mayor facilidad.

Se observa un efecto magnetorresistivo, es decir, una disminución de la resistividad a medida que se aplica un campo magnético. Los resultados muestran que campos magnéticos relativamente bajos son suficientes para producir cambios en la resistividad en factores grandes. Los grandes valores de

magnetorresistencia se deben principalmente a la gran resistividad de la fase metálica que normalmente es mucho mayor que en el caso de los metales puros. Para tener un mejor entendimiento de la CMR el factor más importante parece ser la naturaleza del estado aislador en el régimen paramagnético por encima de T_c y sus propiedades de alta polarizabilidad.

Para el caso de la bicapa, se pudo observar que propiedades magnéticas en función de la temperatura no cambian mucho con respecto a las propiedades de la bicapa, excepto que la magnetización no se afecta por las dimensiones de la capa AFM.

Con el modelo establecido por Kiwi, que propone para la simulación de una bicapa magnética ferro-antiferro dos integrales de intercambio diferentes para la interfaz, se logra obtener para ciertos valores especiales de las constantes iniciales los ciclos de histéresis asimétricos donde se observa claramente el fenómeno de Exchange Bias.

Se observó que el espesor de la capa AFM no tiene mayor influencia en el campo coercitivo y en el Exchange Bias, mientras que el espesor de la capa FM sí. Se evidencia que el espesor de la capa FM d_f , presenta una relación inversa con el Exchange Bias, es decir, a medida que aumenta el espesor de dicha capa, el corrimiento del ciclo de histéresis se reduce. La relación entre el campo coercitivo y el espesor de la monocapa FM es directa, es decir, aumenta a medida que el espesor ferromagnético se incrementa.

Este trabajo investigativo hace un aporte significativo al estudio de las manganitas, particularmente al estudio de bicapas del tipo $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3/La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$, y abre las puertas para futuras investigaciones. Posteriormente se podrían generar investigaciones como:

- Generalizar la interfaz gráfica para otras manganitas.
- Utilizar una distribución aleatoria utilizando integrales de intercambio diferentes en la interfaz de la bicapa, en vez de utilizar solamente dos. Esto permitiría una simulación más realista del acoplamiento rugoso que existe en la interfaz.
- Trabajos experimentales aplicando pequeños campos magnéticos a la monocapa FM, logrando llevar la temperatura crítica a un rango de temperaturas ambientales, para generar aplicaciones tecnológicas con dispositivos de almacenamiento de información.

De esta investigación se derivan muchas preguntas:

¿Cuál debe ser la relación entre las integrales de intercambio para que se produzca el fenómeno de Exchange Bias?

¿Qué papel juega la anisotropía del sistema en este fenómeno?

¿Qué modelo teórico describe mejor nuestro sistema?

¿Será que la variación del campo de Exchange H_E en función de T es suave cuando existe una distribución aleatoria de integrales de intercambio en la interfaz?

¿Qué ocurre cuando se tiene un sistema de multicapas en vez de una bicapa?

Como se puede observar quedan muchas preguntas interesantes por resolver y hay perspectivas investigativas para la realización de futuros trabajos.

Bibliografía

- [1] Jonker y Van Santen, Phys. Rev. B. Vol 82 No 3, pg 403, 1950.
- [2] Jonker y Van Santen, Phys. Rev. B. Vol 82 No 3, pg 409, 1950.
- [3] Volger, Phys. Rev. B. Vol 100 No 2, pg 564, 1954.
- [4] Wollan y Koehler, Phys. Rev. B. Vol 2 No 1, pg 545, 1955.
- [5] Jonker, Phys. Rev. B. Vol 15 No 3, pg 327, 1956.
- [6] W. Searle y G. Matsumoto, Phys. Rev. B. Vol 10 No 2, pg 120, 1970.
- [7] Jirak y Pollert, Phys. Rev. B. Vol 7 No 2, pg 30, 1979.
- [8] Michael Ziese, Phys. Rev. B. Vol 15 No 1, pg 237, 1998.
- [9] V. Moshnyaga, Phys. Rev. B. Vol 25 No 3, pg 15, 2000.
- [10] V. K. Vlasko - Vlasov, Phys. Rev. B. Vol 11 No 3, pg 55, 2000.
- [11] N. Krivorotov, Phys. Rev. B. Vol 37 No 1, pg 94, 2001.
- [12] L. M. Wang, Phys. Rev. B. Vol 7 No 2, pg 134, 2001.
- [13] M. Bobes, Phys. Rev. B. Vol 18 No 1, pg 25, 2002.
- [14] J. Klein, Phys. Rev. B. Vol 37 No 1, pg 34, 2002.
- [15] D. Rubi, Phys. Rev. B. Vol 14 No 3, pg 23, 2002.
- [16] M. Ziese, Phys. Rev. B. Vol 19 No 1, pg 77, 2003.
- [17] M. Malfait, Phys. Rev. B. Vol 25 No 3, pg 26, 2003.
- [18] S. Mercone, Phys. Rev. B. Vol 51 No 2, pg 127, 2005.
- [19] C. Christides, Phys. Rev. B. Vol 22 No 2, pg 64, 2007.
- [20] V. Markovich, Phys. Rev. B. Vol 7 No 3, pg 94, 2007.
- [21] Y. Laosiritaworn, Phys. Rev. B. Vol 37 No 1, pg 24, 2004.

- [22] Oubelkacem, Phys. Rev. B. Vol 21 No 1, pg 28, 2004.
- [23] A. de Virgilis, Phys. Rev. B. Vol 75 No 2, pg 124, 2005.
- [24] F. S. de Menezes, Phys. Rev. B. Vol 72 No 10, pg 203, 2005.
- [25] B. J. Schulz, Phys. Rev. B. Vol 95 No 2, pg 105, 2005.
- [26] G. Álvarez, Phys. Rev. B. Vol 12 No 3, pg 232, 2006.
- [27] F. L. Tang, Phys. Rev. B. Vol 21 No 1, pg 14, 2006.
- [28] P. Cossio, Phys. Rev. B. Vol 55 No 1, pg 73, 2006.
- [29] T. Iwashita, Phys. Rev. B. Vol 17 No 3, pg 97, 2007.
- [30] V. Albano, Phys. Rev. B. Vol 37 No 1, pg 104, 2007.
- [31] J. Restrepo, Revista Colombiana de Física. Vol 38 No 2, pg 449, 2006.
- [32] A. Zaim, Phys. Rev. B. Vol 87 No 3, pg 825, 2007.
- [33] J. B. Santos, Phys. Rev. B. Vol 95 No 1, pg 652, 2007.
- [34] Aladyshkin, Phys. Rev. B. Vol 85 No 2, pg 369, 2008.
- [35] Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. Vol 105 No 1, pg 447, 2008.
- [36] Laosiriataworn, Phys. Rev. B. Vol 91 No 3, pg 49, 2008.
- [37] T.García, Phys. Rev. B. Vol 84 No 1, pg 44, 2008.
- [38] M. Iglesias, Phys. Rev. B. Vol 32 No 1, pg 194, 2008.
- [39] Introduction to Solid State Physics, Charles Kittel, seventh edition, pg 446, 1996.
- [40] Magnetism and Superconductivity, L.P.Levy, second edition, pg 203, 1996.
- [41] Magnetism and Superconductivity, L.P.Levy, second edition, pg 544 1996.
- [42] Magnetism and Superconductivity, L.P.Levy, second edition, pg 545 1996.
- [43] Anderson y Hasegawa. Phys. Rev. B. Vol 84 No 1, pg 227, 2008.

- [44] Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, H. Eugene Stanley, Oxford University Press, pg 57, 1971.
- [45] Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, H. Eugene Stanley, Oxford University Press, pg 125, 1971.
- [46] Fisher. Phys. Rev. Lett. Vol 14 No 3, pg 7, 2008.
- [47] Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, H. Eugene Stanley, Oxford University Press, pg 183, 1971.
- [48] Millis. Phys. Rev. B. Vol 99 No 2, pg 776, 2008.
- [49] Calderon et al. Phys. Rev. B. Vol 120 No 1, pg 525, 2008.
- [50] Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance, Elbio R. A. Dagotto, Springer. 2002.
- [51] Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance, Elbio R. A. Dagotto, Springer, pg 187, 2002.
- [52] E.Dagotto et al, Physics Reports 344, pp 1-153, 2001.
- [53] Modern Magnetic Materials Principles and Applications, Jonh Wiley and Son, 2000.
- [54] Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance, Elbio R. A. Dagotto, Springer, pg 45, 2002.
- [55] Solid State Physics, Neil Ashcroft, David Mermin, Harcourt College Publishers, 1976.
- [56] J. S. Tsay, H. Y. Nieh, C. S. Yang and Y. D. Yao, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276 (2004) e829-e831.
- [57] E. Pina, M. A. García, I. Carabias, F. J. Palomares, F. Cebollada, A. de Hoyos, M.I. Verdú, M.T. Montojo, G. Vergara, A. Hernando, and J. M. González, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272- 276 (2004) e833- e835.

- [58] J. Restrepo, Magnetic Properties of FeMnAl and FeAl disordered alloys: Experiment, Theory and Simulation, Tesis Doctoral, Universidad del Valle (1999).
- [59] Statistical Mechanics of Phase Transitions, J.M. Yeomans, Department of Physics, University of Oxford. Clarendon Press, 1992.
- [60] Solid State Physics, N.W. Ashcroft y N. D.Mermin, Cornell University (1976).
- [61] Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance, Elbio R. A. Dagotto, Springer, pg 87, 2002.
- [62] E.Dagotto et al, Physics Reports 344, pp 65, 2001.
- [63] H. Ohldag, Phys. Rev. B. Lett. 91 017203 (2003).
- [64] D. Mauri, H. C. Siegmann, P. S. Bagus, E. Kay, J. Appl. Phys., 62, 3047 (1987).
- [65] A. P. Malozemoff, Phys. Rev. B, 35, 3679 (1987), Phys. Rev. B, 37 7673 (1988).
- [66] D. Lederman, R. Ramírez y M. Kiwi. Phys. Rev. B 70, 184422 (2004).
- [67] J. Sort, A. Popa, B. Rodmacq, and B. Dieny, Phys. Rev. B 70, 174431 (2004).
- [68] G. Campillo, M. E. Gómez, W. Lopera, and P. Prieto, Revista Colombiana de Física, 35, No. 2, 2003.
- [69] Xi Chen, Ch. Binek, A. Hochstrat, and W. Kleemann, Phys. Rev. B 65, 012415 (2001).
- [70] Hongtao Shi, K. V. ODonovan, J. A. Borchers and D. Lederman, Phys. Rev. B 69, 214416 (2004).
- [71] Fundamentos de la Teoría Electromagnetica, J. R. Reitz, F. Mildford, R. christy, Addison-wesley Iberoamericana, 1996.
- [72] Quantum Mechanics, C.C. tannoudji, B. Diu, John Wiley & Son, 1977.
- [73] H. Yi, S Lee. Eur. Phys. J. B, 31, pp 449, 2003.
- [74] A. Weisse, H.Fehske, D. Ihle, Phys. Rev. B, 73, pp 359-361, 2005.

- [75] V. Baltz, J. Sort, B. Rodmacq, B. Dieny, and S. Landis, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4923 (2004).
- [76] J. Nogués and I. K. Schuler, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- [77] M. D. Stiles and R. D. McMichael, *Phys. Rev. B* **63**, 064405 (2001); **60**, 12 950 (1999); **59**, 3722 (1999).
- [78] C. Leighton, M. R. Fitzsimmons, A. Hoffmann, J. Dura, C. F. Majkrzak, M. S. Lund, and Ivan K. Schuller, *Phys. Rev. B* **65**, 064403 (2002).
- [79] O. Iglesias, A. Labarta, *Phys. Rev. B* **63**, 184416 (2001).
- [80] D. P. Landau, K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge University Press (2005).