

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

“Prof. Jorge A. Sabato”

**Estudio del Efecto Magnetocalórico en películas
delgadas y heteroestructuras mixtas para el desarrollo
de dispositivos de refrigeración magnética (*)**

Por Lic. Sebastián Passanante

Directores

Dr. Mariano Quintero

Dra. Leticia Granja

(*) Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Física

República Argentina

2022



Índice general

1. Introducción	15
1.1. Efecto Magnetocalórico	15
1.2. Materiales estudiados para EMC	19
1.2.1. Criticidad de los materiales	20
1.3. Efecto magnetocalórico en sistemas de dimensiones reducidas	23
1.4. Manganitas	24
1.4.1. Efecto Jahn-Teller	29
1.4.2. Interacción de Super Intercambio	29
1.4.3. Interacción de Doble Intercambio	30
2. Técnicas experimentales	33
2.1. Depósito por láser pulsado - Pulsed Laser Deposition (PLD)	34
2.1.1. RHEED (Reflection high-energy electron diffraction)	35
2.1.2. Crecimiento de películas delgadas	37
2.1.3. Crecimiento de películas delgadas de manganitas sobre sustratos de STO	40
2.1.4. Crecimiento de películas delgadas de manganitas sobre sustratos de silicio	41
2.2. Magnetómetro de muestra vibrante	43
2.2.1. Valores característicos de la curva de histéresis magnética	46
2.2.2. Mediciones indirectas del EMC y figuras de mérito	47
2.3. Caracterización estructural y morfológica	51
2.3.1. Difracción de rayos X	51
2.3.2. Reflectometría de rayos X	57
2.3.3. SEM	58
2.4. Síntesis del blanco para PLD	59

3. Estudio del Efecto Magnetocalórico en películas delgadas de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$	63
3.1. EMC en películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$	64
3.1.1. Caracterización estructural y morfológica	64
3.1.2. Caracterización Magnética	73
3.1.3. Propiedades magnetocalóricas	81
3.1.4. Conclusiones parciales	86
3.2. EMC en películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	87
3.2.1. Caracterización estructural y morfológica	87
3.2.2. Caracterización magnética	95
3.2.3. Propiedades magnetocalóricas	99
3.2.4. Conclusiones parciales	103
3.3. Estudio del EMC para distintos tratamientos térmicos post-depósito . .	104
3.4. Estudio del EMC en función del espesor del film	110
3.5. Conclusiones del capítulo	117
4. Efecto Magnetocalórico en sistemas de bicapas de LSMO	119
4.1. Caracterización estructural y morfológica	121
4.2. Caracterización magnética	124
4.3. Propiedades magnetocalóricas de las multicapas	132
4.4. Conclusiones	138
5. Propiedades magnéticas y Efecto Magnetocalórico en películas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ depositado sobre SiO_2 mesoporoso	139
5.1. Caracterización estructural y morfológica	141
5.2. Caracterización magnética	151
5.3. Propiedades magnetocalóricas	157
5.4. Conclusiones	161
6. Mediciones directas del Efecto Magnetocalórico	163
6.1. Diseño del experimento y protocolo de medición para muestras cerámicas	163
6.2. EMC directo en bulk y comparación con el método directo	167
6.2.1. $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$	168
6.2.2. $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	170
6.2.3. $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$	174
6.3. Mediciones directas del EMC en películas delgadas	176
6.4. Mediciones directas del EMC en bulk utilizando un sensor IR	178
6.5. Simulaciones del EMC en películas delgadas	180

6.6. Conclusiones	184
7. Conclusiones Generales	187



Resumen

El efecto magnetocalórico (EMC) se conoce como el cambio adiabático en la temperatura (ΔT_{ad}) o el cambio isotérmico en la entropía magnética (ΔS_M) de un material, cuando se aplica un campo magnético externo (H). Este efecto presenta su máxima intensidad cuando la temperatura del sistema coincide con la Temperatura de Curie (T_c). Dentro de la comunidad científica existe un gran interés por el estudio del EMC ya que permite la posibilidad de pensar y diseñar nuevas máquinas frigoríficas que reemplacen a las actuales, las cuales se basan en la expansión/compresión de gases que resultan ser perjudiciales para el medio ambiente. De esta forma, con este cambio de tecnología se lograría tener refrigeradores de estado sólido que sean más compactos, más eficaces y menos nocivos para el medio ambiente.

Esto también vino acompañado de una búsqueda de nuevos materiales que resulten óptimos para la refrigeración de estado sólido. Muchos materiales que presentan EMC han sido estudiados a lo largo de los años, pero en particular, las manganitas destacan entre otros compuestos tanto por presentar un EMC importante, como porque también presentan una gran flexibilidad a la hora de modificar sus propiedades magnéticas con diferentes estímulos, gracias al fuerte acoplamiento entre los diferentes grados de libertad (electrónico, magnético, estructural).

Por otro lado, la física de sistemas con dimensiones reducidas también resulta de un gran interés dentro de la comunidad científica. Muchas propiedades nuevas y fascinantes emergen cuando uno trabaja dentro de la escala de los nanómetros. En esta tesis nos proponemos combinar ambos “mundos”, estudiando el EMC en películas delgadas y heteroestructuras mixtas.

Para esta Tesis, se crecieron mediante la técnica de depósito por láser pulsado o ablación láser (PLD), películas delgadas de manganitas de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO). Esta técnica resulta muy útil para crecer óxidos mixtos como el LSMO, ya que permite transferir la estequiometría del blanco a la película delgada depositada. Luego del crecimiento, las muestras obtenidas son caracterizadas estructural, magnética y magnetocalóricamente.

Modificando la concentración de Sr , uno puede modificar las propiedades de los bulks que utilizamos como blancos, y por ende se modifican las propiedades de los films. En esta tesis trabajamos con las manganitas $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, que presenta una T_c a temperatura ambiente, y con $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, con la cual crecimos películas que tienen una T_c a temperatura ambiente.

Comenzamos estudiando el EMC en películas delgadas de LSMO crecidas sobre distintos sustratos. De esta forma comparamos como se modifica el EMC si el crecimiento es del tipo policristalino o epitaxial y los cambios que se producen al pasar de un material bulk a un film delgado. Junto a esto, se discutió la efectividad de un tratamiento térmico post-depósito sobre los films y como el espesor de las películas modifica el EMC.

Una vez estudiado el EMC en películas de una sola capa, continuamos nuestro estudio combinando las dos manganitas con las que trabajamos en un único sistema de dos capas. Esto nos permitió extender el rango de temperatura en el cual la muestra presenta EMC y conseguimos una mejora en sus propiedades magnetocalóricas. Los resultados obtenidos los comparamos con las películas delgadas de una única capa. También se discutió la importancia del orden entre las capas, encontrando que para el caso policristalino es indistinto cual de las capas de LSMO está encima de la otra.

El siguiente paso fue trabajar con películas mesoporosas de SiO_2 con el objetivo de sintetizar nanopartículas de LSMO dentro de sus poros. Esto tiene dos motivos de gran interés: por un lado queremos desarrollar una técnica para lograr infiltrar nanopartículas de óxidos como el LSMO dentro estructuras mesoporosas, y por otro lado, al tener un material que presenta EMC dentro de los poros, uno podría utilizarlo para calentar la matriz mesoporosa aplicando un campo magnético externo. Para estudiar esto, se crecieron por PLD películas delgadas con diferentes tiempos de depósito y mediante técnicas de caracterización estructural, morfológica y magnética se trató de entender si la síntesis de LSMO dentro de los nanoporos era posible. Además, estudiamos las propiedades magnetocalóricas de las muestras.

Por último, estudiamos posibles métodos para detectar de forma directa el cambio en temperatura producido en el material por la aplicación de un campo magnético. Esto resulta ser un desafío realmente complejo e interesante, dada la poca cantidad de material que tenemos disponible para medir en las películas delgadas. Comenzamos midiendo el cambio de temperatura en materiales bulk de forma de adquirir experiencia para poder medir en films. Mediante técnicas de microfabricación en sala limpia, desarrollamos microtermómetros de platino que fueron depositados sobre las películas delgadas de LSMO. Por último, mediante cálculos computacionales, simulamos el intercambio de temperatura entre el film y el sustrato para entender mejor la complejidad

a la hora de medir el EMC de forma directa.

Palabras Claves:

- Efecto Magnetocalórico
- Películas Delgadas
- Manganitas
- Refrigeración Magnética



Abstract

Magnetocaloric Effect (MCE) is known as the adiabatic change in temperature (ΔT_{ad}) or the isothermal change in magnetic entropy (ΔS_M) of a material when a magnetic field (H) is applied. This effect shows its maximum intensity when the temperature of the system coincides with the Curie Temperature (T_c). Within the scientific community, there is a great interest in the study of the MCE since it allows the possibility of thinking and designing new refrigeration machines that replace the current ones, which are based on the expansion/compression of gases that turn out to be harmful to the environment. In this way, with this technological change, it would be possible to have solid-state refrigerators that are more compact, more efficient, and less noxious to the environment.

This was also accompanied by a search for new materials that are optimal for solid-state cooling. Many materials that present MCE have been studied over the years, but in particular, manganites stand out among other compounds both for presenting an important MCE, but also because they have great flexibility when it comes to modifying their magnetic properties with different stimuli, thanks to the strong coupling between the different degrees of freedom (electronic, magnetic, structural).

On the other hand, the physics of systems with reduced dimensions is also of great interest within the scientific community. Many new and fascinating properties emerge working on the nanometer scale. In this thesis we propose to combine both “worlds”, studying the MCE in thin films and mixed heterostructures.

For this Thesis, thin films of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) manganite were grown using pulsed laser deposition (PLD). This technique is very useful for growing mixed oxides such as LSMO, as it allows the stoichiometry of the target to be transferred to the deposited thin film. After growth, the samples obtained are characterized structurally, magnetically, and magnetocalorically.

By modifying the concentration of strontium, one can modify the properties of the bulks that we use as targets, and therefore the properties of the films are modified. In this thesis, we work with the manganites $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, which has a T_c at room

temperature, and with $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, with which we grew films that have a T_c at room temperature.

We start by studying the MCE in LSMO thin films grown on different substrates. In this way, we compared how the MCE is modified if the growth is polycrystalline or epitaxial and the changes that occur when going from bulk material to thin films. Along with this, the effectiveness of post-deposition heat treatment on the films and how the thickness of the films modifies the MCE were discussed.

Having studied the MCE in single-layer films, we continue our study by combining the two manganites into a single two-layer system. This allowed us to extend the temperature range in which the sample presents EMC and we achieved an improvement in its magnetocaloric properties. The results obtained are compared with thin films of a single layer. The importance of the order between the layers was also discussed, finding that for the polycrystalline case it is indistinct which of the LSMO layers is on top of the other.

The next step was to work with mesoporous SiO_2 films to synthesize LSMO nanoparticles within their pores. This has two reasons of great interest: on one hand, we want to develop a technique to infiltrate oxide nanoparticles, such as LSMO, into mesoporous structures. On the other hand, by having a material that exhibits MCE inside the pores, one could use it to heat the mesoporous matrix by applying an external magnetic field. To study this, thin films with different deposition times were grown by PLD and were characterized structural, morphological, and magnetically to understand if the synthesis of LSMO within the nanopores was possible. In addition, we study the magnetocaloric properties of the samples.

Finally, we study possible methods to directly detect the change in temperature produced in the material by the application of a magnetic field. This turns out to be a complex and interesting challenge, given how little material we have available to measure in thin films. We started by measuring the temperature change in bulk materials to gain experience to be able to measure it in films. Using clean room microfabrication techniques, we developed platinum microthermometers that were deposited on LSMO thin films. Finally, we simulate the temperature exchange between the film and the substrate through computational calculations to better understand the complexity of measuring the EMC directly.

Keywords:

- Magnetocaloric Effect
- Thin Films
- Manganites
- Magnetic Refrigeration



Capítulo 1

Introducción

La creciente demanda de energía eléctrica de las últimas décadas ha sido acompañada por un gran interés en el estudio de nuevas tecnologías que permitan el desarrollo de máquinas de alta eficiencia, las cuales permitirían ahorrar en consumo energético.

Actualmente, se estima que el 25 % del consumo de energía eléctrica en un hogar promedio es destinado a la refrigeración de alimentos o aires acondicionados [1]. Los electrodomésticos utilizados para estos fines se basan en la expansión-compresión de un gas y han demostrado ser ruidosos, pesados y energéticamente ineficientes. Una alternativa para poder mejorar estos problemas es el uso de máquinas frigoríficas basadas en el Efecto Magnetocalórico (EMC), que tienen la particularidad de ser un 30 % más eficientes, sin el problema ambiental del uso de gases refrigerantes [2].

La búsqueda de materiales óptimos para el desarrollo de estas máquinas basadas en el EMC es extensa. Sin embargo, la mayoría de estas investigaciones se han centrado en materiales bulk. En esta tesis/trabajo, nos enfocaremos en estudiar el EMC en sistemas de dimensiones reducidas, como son películas delgadas, mesoporosos o sistemas multicapas.

1.1. Efecto Magnetocalórico

El Efecto Magnetocalórico(EMC) se conoce como el cambio isotérmico de la entropía magnética de un material, o el cambio adiabático en la temperatura cuando se aplica un campo magnético externo. Las primeras referencias a este efecto datan de mediados del siglo XIX, cuando Joule observó un aumento en la temperatura de muestras de hierro en presencia de un campo magnético [3]. Lord Kelvin, de forma teórica en términos termodinámicos, explicó que si la magnetización de una muestra disminuye cuando la temperatura aumenta, entonces debería haber un aumento de temperatura reversible

en ese sistema si se aplica un campo magnético [4].

El descubrimiento experimental del EMC llegó en 1917, cuando Weiss y Piccard observaron un cambio en la temperatura de una muestra de níquel al aplicar un campo magnético externo, a una temperatura cercana a su Temperatura de Curie (T_c). Este cambio resultó ser reversible y su magnitud fue de $0.7 K$ [5]. Unos años más tarde, Debye (1926) [6] y Giauque (1927) [7], utilizaron el EMC para alcanzar temperaturas de unos pocos K .

El siguiente gran momento en la historia del EMC fue en 1976 cuando Brown lo midió experimentalmente a temperatura ambiente en muestras de gadolinio metálico, con una $T_c = 293 K$ [8]. Brown obtuvo un cambio en la temperatura de $14 K$ para campos magnéticos de $7 T$, dando lugar a un gran interés por el desarrollo de prototipos de refrigeración magnética. En 1997, Pecharsky y Gschneidner descubren el EMC gigante en $Gd_5(Si_2Ge_2)$ a temperatura ambiente [9]. Este descubrimiento da inicio a una extensa búsqueda, que continúa en la actualidad, de nuevos materiales que puedan ser utilizados para el desarrollo de la refrigeración magnética. Desde ese momento, el interés de la comunidad científica por el EMC creció, proponiéndose distintos materiales y sistemas como los compuestos basados en Mn [10], aleaciones Heusler [11], sistemas $LaFe$ [12] y manganitas [13].

Desde el punto de vista físico, el EMC es el resultado de la variación de la entropía, producto de la interacción de los espines del sistema con el campo magnético [14]. Para un sólido, se puede escribir la entropía a presión constante como:

$$S(T)_p = (S_E(T) + S_L(T) + S_M(H, T))_p \quad (1.1)$$

Donde S_E es la entropía electrónica, S_L es la entropía de red, y S_M es la entropía magnética. Las dos primeras depende solo de la temperatura, mientras que la entropía magnética depende fuertemente del campo magnético (además de la temperatura). Si aplicamos una variación del campo magnético externo (ΔH) de forma isotérmica, tenemos que el cambio en la entropía es el cambio en la entropía magnética. La variación de la entropía isotérmica, en este caso, va a depender de cómo es la diferencia entre las entropías final e inicial. Para calcular esto podemos aprovechar la identidad termodinámica de Maxwell:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial H} \right|_T = \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H \quad (1.2)$$

Que nos permite relacionar la derivada de la entropía con respecto al campo magnético H , a temperatura constante, con la derivada de la magnetización M con respecto

a la temperatura, a $H = cte$. De esta forma conociendo como cambia la magnetización en función de la temperatura, e integrando en el campo magnético, es posible calcular el cambio de la entropía magnética como:

$$\Delta S_M = \int_{H_o}^{H_F} \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H dH \quad (1.3)$$

Esta la forma habitual de calcular el EMC mediante mediciones de magnetización en función del campo magnético. Midiendo a diferentes temperaturas, se puede obtener la derivada de forma numérica, para luego integrar en H .

Si en cambio, aplicamos el campo magnético de forma adiabática, $\Delta S = 0$, la entropía magnética cambia, producto de su dependencia con H , y tenemos que:

$$\Delta(S_L + S_E) = -\Delta S_M \quad (1.4)$$

Pero al ser las entropías de red y electrónicas independientes de H , para compensar el cambio en la entropía magnética, vamos a tener a un cambio adiabático en la temperatura del sistema ΔT_{ad} .

Si bien la formulación teórica detallada anteriormente puede aplicarse a cualquier sistema, existen materiales que presentan un efecto magnetocalórico mayor que otros. Por este motivo, a la hora de buscar materiales que presenten EMC, deben de cumplir una serie de propiedades [15]:

- Una temperatura de Curie adecuada : La temperatura de Curie (T_c) se define como la temperatura en la cual un material pasa de un estado paramagnético a un estado ferromagnético. Como se mostró en la ecuación 1.3, el EMC es máximo cuando $\frac{\partial M}{\partial T}$ se maximiza, lo que ocurre en la T_c . Esto da lugar a un máximo en el cambio de la entropía magnética ($-\Delta S_M$), como se ejemplifica en la figura 1.1. Si uno quiere estudiar el caso de la refrigeración magnética a temperatura ambiente, necesita que la T_c se encuentre entre $280 K - 320 K$.
- Cambio máximo de temperatura o entropía magnética del EMC: Este es el criterio más importante, y es el que mejor define que tan interesante es un material para su aplicación. Esto se puede definir como el máximo cambio isotérmico en la entropía magnética ($-\Delta S_M$) o como el máximo aumento adiabático en la temperatura (ΔT_{ad}) del material cuando un campo magnético se aplica. Mientras mayor sea alguna de estas cantidades, más interesante resulta el estudio del material para aplicaciones basadas en el EMC.

- El rango de temperatura del EMC: Si bien el máximo del EMC se da en la T_c , el cambio de entropía magnética (ΔS_M) en función de la temperatura presenta una forma tipo campana (figura 1.1). Mientras más ancha es esta curva, más suavemente disminuye (o aumenta) el EMC con la temperatura, y por lo tanto permite un rango de temperatura de operación mayor. Se define δT_{FWHM} como el ancho de temperatura a altura media en el cual el cambio en la entropía magnética alcanza la mitad de su valor máximo.
- Histéresis cercana a cero: como estos materiales se piensan para utilizarse en ciclos termodinámicos, es importante que el EMC sea reversible. Los materiales que presentan un transición PM-FM pueden presentar histéresis magnéticas (principalmente cuando la transición es de primer orden). Para evitar que la histéresis genere pérdidas de energía innecesarias durante el ciclo, se busca minimizar el campo coercitivo que aparece en estos materiales. De la misma forma, se busca tener materiales que no presenten histéresis térmica.

Otras consideraciones importantes, aunque no tanto como las anteriores son: alta conductividad térmica, buenas propiedades de manufacturación, alta resistividad eléctrica y buenas propiedades contra la corrosión. Todas estas propiedades resultan importante para poder incorporar al material magnetocalórico a un sistema refrigerante.

Además de esto, existen una serie de figuras de mérito que nos permiten cuantificar cuán interesante es el EMC en un material. Estos parámetros serán introducidos más adelante en la sección 2.2.2.

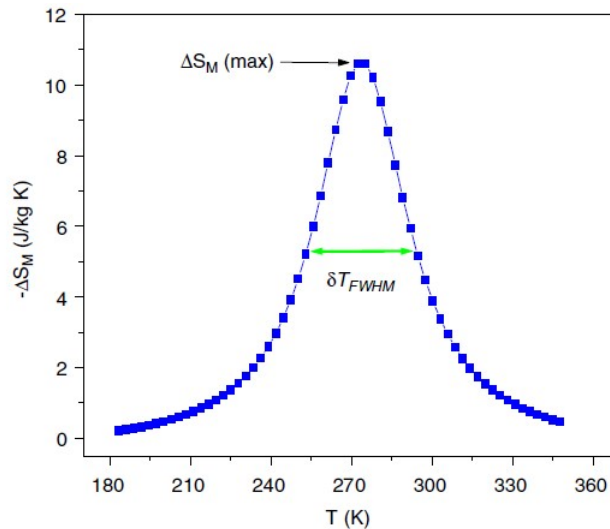


Figura 1.1: Ejemplo de la curva de variación de entropía magnética (ΔS_M) en función de la temperatura. Tenemos un pico centrado en la T_c del material con un ancho en temperatura a altura media δT_{FWHM} . La figura fue extraída de la referencia [13].

1.2. Materiales estudiados para EMC

Existen una gran cantidad de materiales que cumplen estas condiciones. Algunos de los casos más estudiados son:

Gadolinio (Gd) y aleaciones:

El gadolinio es el material más común a la hora del estudio del EMC a temperatura ambiente, además de ser el único elemento que presenta EMC en estado puro a temperatura ambiente. Su T_c es de 293 K y se ha medido un cambio adiabático de temperatura $\Delta T_{ad} = 3.3\text{ K}$ cuando se aplicó un campo magnético de 1 T [16]. Sin embargo, hay dos grandes problemas con el gadolinio: primero su poca disponibilidad (y por ende su precio) y que se necesita que sea lo más puro posible, ya que las impurezas modifican fuertemente su EMC. En este sentido, se ha aprovechado la combinación del gadolinio, formando compuestos con otros elementos. El más paradigmático es el $Gd_5(Si_2Ge_2)$, donde se descubrió el EMC gigante [9], obteniéndose un cambio en la temperatura adiabática $\Delta T_{ad} = 7.3\text{ K}$ a 2 T . Otro ejemplo de aleación es $Gd_{0.9}Tb_{0.1}$, donde se midió $\Delta T_{ad} = 1.9\text{ K}$ a 1 T [17]. En ambos casos, la T_c se vio modificada levemente por la incorporación de otros elementos, aunque siempre mayor a 273 K .

La-Fe-Si:

Una alternativa al Gd son los compuestos basados en el hipotético $LaFe_{13}$, el cual resulta inestable. Sin embargo, sustituyendo parte del Fe por Si o Al , se obtiene un material estable y con un EMC considerable. Agregando Co , Al o Mn se puede modificar la T_c . Un ejemplo es el sistema $LaFe_{11.06}Co_{0.86}Si_{1.08}$ donde se midió un cambio de entropía magnética $\Delta S_M = -6.1\text{ J/KgK}$ y un cambio adiabático de temperatura $\Delta T_{ad} = 2.3\text{ K}$ para campos magnéticos externos de 1 T , a $T = 276\text{ K}$ [16].

Otra opción en estos materiales es agregar hidrógeno a la fórmula, lo que permite aumentar el EMC como el caso de $La(Fe_{0.89}Si_{0.11})_{13}H_{1.3}$. En este compuesto se midió un cambio de entropía magnética $\Delta S_M = -24\text{ J/kgK}$ y un cambio adiabático de temperatura $\Delta T_{ad} = 6.9\text{ K}$ para campos magnéticos de 2 T , a $T = 291\text{ K}$ [18].

Si bien se pueden lograr cambios en la entropía mayores que en Gd , su calor específico es mayor, por lo que el cambio de la temperatura que se genera resulta menor. Por otro lado, resultan mucho más económicos permitiendo ser utilizados a nivel industrial.

Compuestos basados en Mn

Esta es otra gran familia con potencialidades para el uso en refrigeración magnética. En 2001, Wada [10] mostró que $Mn - As$ presenta un EMC gigante mayor que $Gd_5(Si_2Ge_2)$. Este material presenta una transición a T_c de 316 K y $\Delta S_M = -40 J/kgK$ a 2 T. El problema con este material es que más allá de 2 T, el cambio en la entropía no crece mucho y además presenta una histéresis importante, que se debe a que su transición magnética es de primer orden. De todas formas, una opción para solucionar estos problemas, además de modificar la T_c , es sustituir As por Sb [10].

Otro ejemplo de esta familia, son los sistemas de $Mn - Fe - P - As$ donde variando el cociente entre P y As se puede modificar la T_c desde 150 K hasta 335 K[19]. Modificando el cociente entre Mn y Fe , también se puede reducir la histéresis en el material.

Manganitas

Debido a su bajo costo, buena resistencia a la corrosión y facilidad para trabajar, las manganitas son otra de las familias de materiales con potenciales aplicaciones al EMC. Estos sistemas son perovskitas con fórmula $R_{1-x}M_xMnO_3$ con R una tierra rara como La , Nd o Pr y M un elemento alcalino como Ca , Sr o Ba [13]. Las manganitas suelen presentar transiciones PM-FM de segundo orden lo que da lugar a una baja histéresis para el EMC. Por otro lado, su T_c es fácilmente modificable cambiando la combinación de elementos en los sitios R y M , siendo los sistemas LSMO los que presenta una transición PM-FM a mayores temperaturas.

Por ejemplo, $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ tiene una temperatura de Curie de $T_c = 267 K$ y presenta un cambio de entropía magnética de $\Delta S_M = -5.9 J/KgK$ y un cambio de temperatura adiabático $\Delta T_{ad} = 2 K$ cuando se aplica un campo magnético externo de 1.2 T [20]. En otras manganitas se puede aumentar mucho el ΔS_M con ayuda del campo magnético, como por ejemplo en $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ donde con campos de $H = 7 T$ se midió $\Delta S_M = -7.9 J/KgK$ a $T = 305 K$ [21].

En esta tesis, nos vamos a enfocar en estos sistemas. Un estudio más detallado de la física de esta familia de compuesto será presentado más adelante en este capítulo.

1.2.1. Criticidad de los materiales

Si bien el gadolinio presenta un EMC considerable a temperatura ambiente, al ser costoso y escaso, no resulta ser un material con el cual se puedan fabricar dispositivos y/o electrodomésticos para refrigeración a nivel mundial. No solo el cambio en la

temperatura adiabática de un material es importante, sino también la sustentabilidad es otro aspecto fundamental en la búsqueda de materiales magnetocalóricos. Actualmente, entendemos por sustentabilidad a la capacidad de la sociedad de satisfacer las necesidades de la generación actual, sin comprometer los recursos de las generaciones futuras.

Con este objetivo en mente, Gottschall et al [22] aplicaron a distintos materiales magnetocalóricos un modelo propuesto por Gloeser [23] que tiene en cuenta la disponibilidad geológica, la situación geopolítica, la reciclabilidad y la sustentabilidad de un material. El resultado es un índice de criticidad («Criticality Index») que refleja cuan crítico puede ser desarrollar una tecnología de refrigeración magnética que incluya a un determinado material. En la figura 1.2 se muestra el gráfico del cambio adiabático en la temperatura de un material, en función de la temperatura de su transición magnética. Los colores muestran el índice de criticidad con un código de colores similar al de un semáforo. Los materiales en verde son de baja criticidad y resultan grandes candidatos para el desarrollo de máquinas refrigerantes basadas en el EMC, mientras que en rojo aparecen los materiales que deberían evitarse en este sentido. El tamaño de cada círculo representa el valor del cambio en el entropía magnética máximo.

Este gráfico es una muestra de la importancia de buscar nuevos materiales con EMC. Si bien se puede encontrar grandes cambios en la entropía magnética y la temperatura adiabática en materiales como $FeRh$ y $Gd_5(SiGe)_4$, existen factores por fuera del EMC que imposibilitan su utilización a grandes escalas. En el caso del gadolinio se debe a que las fuentes de donde se obtiene este material son limitadas en la actualidad, mientras que se espera un gran aumento en la demanda para los próximos años [24], lo que podría elevar su costo. En cambio para el caso de $FeRh$, el problema está con el Rh dada su importancia y alta demanda en la industria tecnológica [22]. Situaciones similares ocurren para elementos como Co , Ge , In y P y por eso los compuestos que los contienen aparecen de color rojo o naranja en la figura 1.2.

Analizando el caso de las manganitas, vemos que aparecen los casos de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (LCMO) y $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ (LBMO), como ejemplos de esta familia de materiales. Si bien el cambio en su entropía magnética es menor que otros compuestos y su cambio de temperatura adiabática se encuentran en un valor intermedio, no tenemos los problemas de oferta que ocurren en otras familias de compuestos. Esto ubica a las manganitas dentro los materiales con posibilidades de poder ser utilizados en un futuro para el desarrollo de dispositivos de refrigeración magnética a gran escala. Una objeción que uno podría hacer es el uso de tierras raras, que ocupan el lugar R en la perovskita. Para evitar problemas de escasez con estos materiales, lo ideal es utilizar las tierras raras

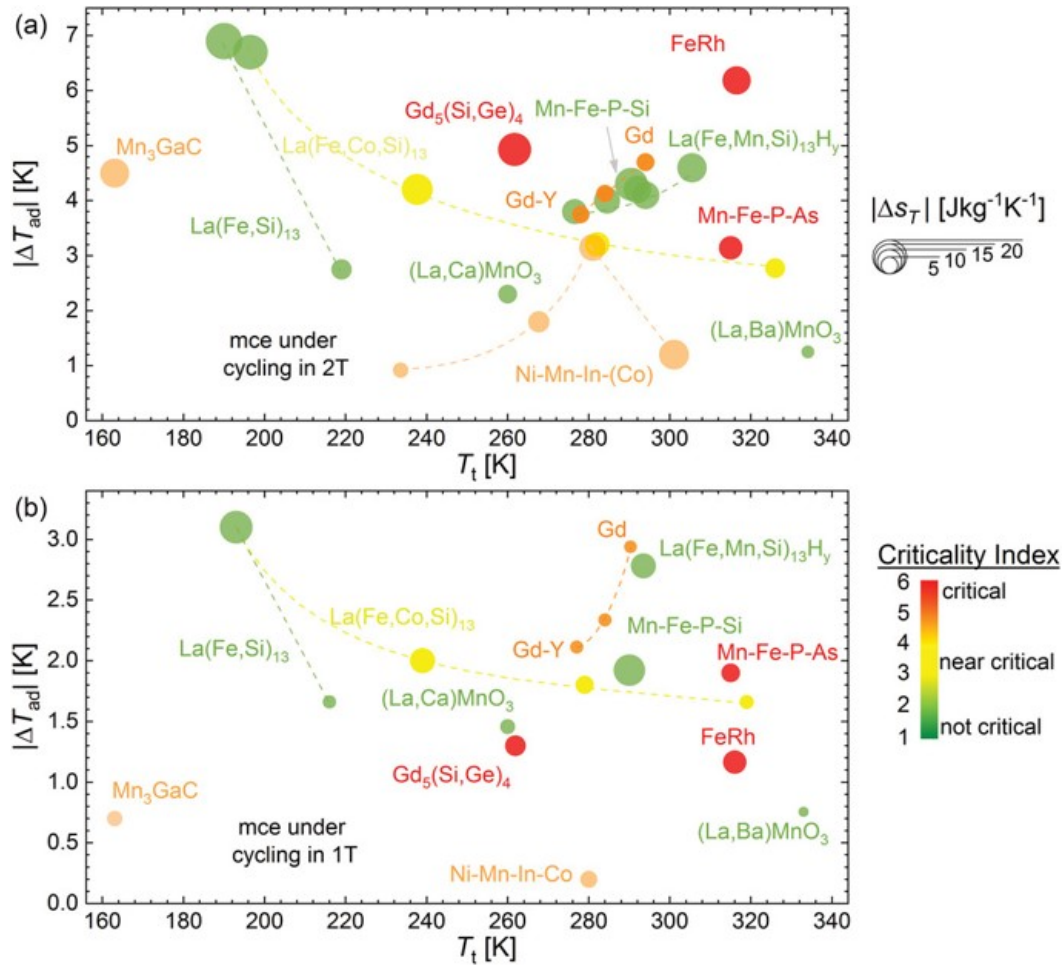


Figura 1.2: Cambio adiabático en la temperatura de un material para un campo magnético externo de a) $2T$ y b) $1T$ en función de la temperatura de transición PM-FM. En colores se indica el índice de criticidad de cada material. El tamaño de cada círculo representa el cambio en la entropía magnética asociado. La figura fue extraída de la referencia [22].

livianas como el lantano, debido a que suelen aparecer como subproductos cuando se extraen las tierras raras pesadas

A todo esto, las manganitas presentan la posibilidad de modificar su T_c con el dopaje, una histéresis pequeña (comparada con los altos campos coercitivos de los compuestos de Mn-Fe o LaFeSi , por ejemplo) y la facilidad para sintetizarlas en el laboratorio. Por otro lado, muchos prototipos/ideas de máquinas refrigerantes utilizan fluidos que atraviesan el material magnético de manera de expandir el rango de temperatura en el que trabajan y las manganitas presentan una muy buena resistencia a la corrosión, lo que ayudaría en este contexto.

1.3. Efecto magnetocalórico en sistemas de dimensiones reducidas

La posibilidad de explotar el EMC para refrigeración de estado sólido a temperatura ambiente ha motivado una gran cantidad de trabajos científicos y prototipos de nuevas máquinas frigoríficas basadas en este principio, desde el descubrimiento del EMC gigante en 1997 [9]. Sin embargo, hoy en día no se cuenta con una versión comercial de estas máquinas. Para que esta nueva tecnología reemplace a la actual, es necesario continuar la investigación y el diseño de los materiales magnéticos con EMC y pensar nuevos sistemas más eficientes de enfriamiento [25]. En este último punto, es donde las nanoestructuras (sistemas con dimensiones reducidas en escala nanométrica) presentan un camino prometedor para continuar este desarrollo.

Desde un punto de vista académico, Miller [26] menciona el Gran Desafío del Nanomagnetismo [27]: crear, explorar y entender nuevos y novedosos materiales que presentan fenómenos magnéticos únicos. Como ocurrió con los casos de los vórtices magnéticos en nanodots [28] o la aparición de exchange-bias en bicapas FM-AFM [29], se puede pensar en materiales conocidos que presentan efecto magnetocalórico y estudiar como se modifican sus propiedades cuando reducimos las dimensiones del sistema. Un ejemplo de esto es estudiar un material en su versión bulk y compararlo con su versión en película delgada, donde el material queda confinado en una geometría 2D.

Por otro lado, pensando en el diseño de prototipos que presentan EMC, Belo [30] explica que a medida de que se generaban y optimizaban máquinas refrigerantes basadas en este efecto empezaron a aparecer una serie de desafíos nuevos, como por ejemplo:

- La reducción del tiempo en el que intercambian calor el material magnetocalórico y el intercambiador de calor.
- Poder incorporar un control térmico inteligente mediante interruptores térmicos integrados.
- Disminuir las pérdidas por histéresis magnética.
- Incrementar la estabilidad mecánica de los materiales, de manera de que puedan soportar una gran cantidad de ciclos.
- Incrementar el EMC para valores de campo magnético pequeño.
- Expandir el rango operacional de temperaturas del material
- Estudiar sistemas en «cascada» de varios materiales magnetocalóricos

Para estos desafíos, existen tres grandes estrategias posibles: cambiar la estequiometría química, utilizar distintos estímulos externos (presión, tensiones, etc) o reducir el tamaño. Esta última estrategia, en el campo del EMC es la más inexplorada [30], pero también el camino que más ha crecido en los últimos años. Uno de los motivos de este crecimiento, es que las nanoestructuras favorecen el intercambio de calor gracias a su gran relación superficie/volumen, lo que resulta en una ventaja en términos de ahorro de energía y eficiencia [31]. Además, al tener un tamaño disminuido, se puede trabajar con imanes permanentes de menor tamaño, representando un gran beneficio en términos económicos [32].

Un ejemplo de nanoestructuras son los nanohilos, donde se ha observado que estos sistemas presentan grandes cambios en sus propiedades magnéticas, promovido por las anisotropías de forma de estas estructuras. Se ha demostrado experimentalmente que en estos sistemas se puede dar la coexistencia de EMC directo e inverso, y este puede ser modificado según el valor del campo magnético aplicado [33]. Estos nanohilos suelen ser fabricados por electrospinning o electrodeposition, recibiendo un tratamiento térmico postcrecimiento que mejora sus propiedades magnéticas.

Las nanopartículas con propiedades magnetocalóricas han jugado un rol muy importante en el campo de la biomedicina. Se las ha utilizado para procesos de hipertermia por magnetofluidos. Para esto se acumulan las nanopartículas cerca de un tumor y se las calienta mediante un campo magnético alterno. Controlando la frecuencia de este campo, se puede controlar el aumento de temperatura en las nanopartículas [34].

En esta tesis nos vamos a centrar principalmente en el estudio del EMC en películas delgadas. La potencial aplicación que presentan estos sistemas es el de poder incorporarse para enfriar otros micro o nanodispositivos [25], aprovechando su geometría bien definida. Desde este punto de vista, Lampen et al [35] destaca el hecho de que las películas delgadas presentan una gran cantidad de propiedades deseables para refrigeración magnética, como son un aumento en la capacidad refrigerante, la reducción de la cantidad de material en uso y la posibilidad de maximizar la frecuencia de ciclado. Esto los hace ideales para enfriar circuitos integrados o MEMS («microelectromechanical systems»).

1.4. Manganitas

Las manganitas son óxidos de manganeso de valencia mixta con una fórmula general ABO_3 . Presentan una importante variedad de fases cristalográficas, electrónicas y magnéticas. El fuerte acoplamiento entre los diferentes grados de libertad posibles da

lugar a que los sistemas sean sumamente complejos. La estructura cristalina de estos materiales es del tipo perovskita como se muestra en la figura 1.3, con los manganesos en lo vértices (sitios B) y la tierra rara o un elemento alcalino térreo comparten el sitio A, en el centro de la perovskita. Los oxígenos se encuentran entre dos manganesos y esta unión $Mn - O - Mn$ resulta de gran importancia en el análisis de la física de las manganitas. Visto desde un vértice, el Mn se encuentra rodeado por 6 oxígenos vecinos, mientras que para el sitio, tenemos una coordinación de 12.

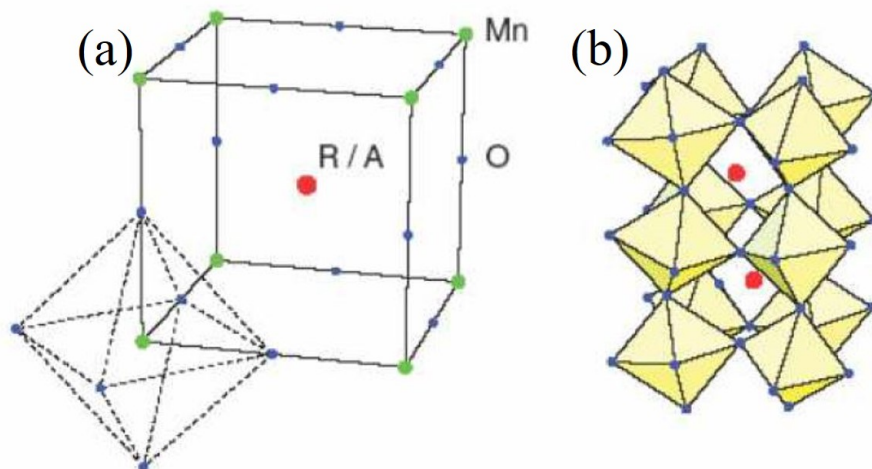


Figura 1.3: (a) estructura perovskita ideal. (b) estructura real del $LaMnO_3$ a $T = 1.5 K$ [36]. Los puntos rojos corresponden al sitio A, los verdes al sitio B y los azules son los oxígenos.

Las diferencias en las propiedades magnéticas, estructurales y eléctricas de las manganitas proviene de la distorsión de la perovskita cúbica ideal, hacia estructuras de menor simetría. Esta distorsión aparece por dos fenómenos: la diferencia en el tamaño de los cationes y el efecto Jahn - Teller. Al distorsionarse el octaedro de oxígenos que rodea a un Mn , se produce la separación de los niveles de energía $3d$ del ión de Mn^{+3} , produciendo una disminución de su energía con respecto a la energía del caso no distorsionado. Las distintas distorsiones que pueden darse son:

- El grupo O_6 puede cambiar su forma, por ejemplo de ser un octaedro puede pasar a ser una bipirámide tetragonal.
- El catión B (en nuestro caso el Mn), puede desplazarse del centro del octaedro cuando éste es pequeño.
- El octaedro MnO_6 puede inclinarse o rotar respecto a otro, al reducirse el tamaño de la cavidad ocupada por el catión A.

En términos de la diferencia de tamaño entre cationes, Goldschmidt introdujo el concepto de factor de tolerancia t [37]:

$$t = \frac{R_A + R_B}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.5)$$

Donde R_A es el radio del ión en el sitio A , R_B el radio del ión en el sitio B y R_O es el radio del átomo de oxígeno. Este factor t vale 1 en el caso de la perovskita cúbica ideal. Para perovskitas estables, t tiene un valor entre 0.8 y 1, siendo 1 el valor que corresponde a la perovskita más estable. Generalmente para las manganitas este factor t suele ser muy distinto a 1, dando lugar a estructuras con menores simetrías que la cúbica. Para valores entre 0.93 y 1, la estructura que se obtiene es romboédrica, mientras que para $t < 0.93$ se obtienen estructuras ortorrómbicas. De esta forma, modificando los átomos en la posición A (el sitio B es para el manganeso) se pueden tener sistemas con diferentes estructuras cristalinas, y por lo tanto distintas propiedades eléctricas y magnéticas.

Si bien la fórmula general para las manganitas es $AMnO_3$, se obtienen más posibilidades y propiedades interesantes para el caso de las manganitas de valencia mixtas $(R_{1-x}A_x)MnO_3$, donde R es una tierra rara y A es un elemento alcalino térreo. En estos sistemas, una proporción x de las perovskitas dentro del material tienen un átomo alcalino térreo en la posición A , dando lugar a que los átomos de manganeso tengan un estado de oxidación +4, mientras que en una proporción $1 - x$, en el sitio A tendremos una tierra rara, dando lugar a Mn^{+3} . Estos compuestos pueden considerarse como una solución sólida entre los compuestos de dopaje extremo, como por ejemplo $LaMnO_3$ y $CaMnO_3$ cuyos estados de valencia son $La^{+3}Mn^{+3}O_3^{-2}$ y $Ca^{+2}Mn^{+4}O_3^{-2}$ respectivamente.

Esta combinación de manganesos con distintos estados de oxidación, va a dar lugar a la interacción de doble intercambio, que será importante para explicar las propiedades magnéticas del sistema. En la figura 1.4, se muestran las distintas posibles estructuras magnéticas que pueden presentar las manganitas de valencia mixta.

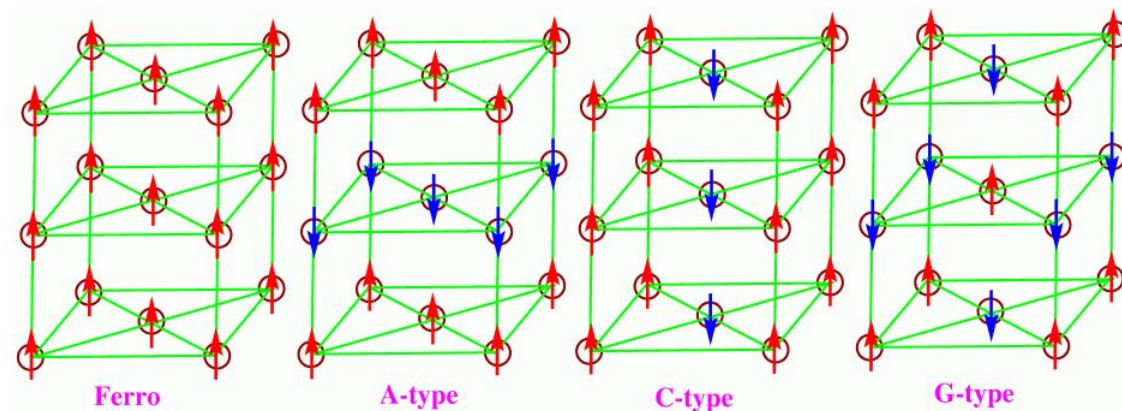


Figura 1.4: Distintas estructuras magnéticas que pueden encontrarse en perovskitas [38].

La primer estructura (Ferro o tipo B) es la única estructura ferromagnética, mientras que las otras son antiferromagnéticas. Los tipos *A*, *C* y *G* corresponden a dos planos interpenetrados con acoplamiento ferromagnético dentro de cada uno pero antiferromagnético respecto de los planos vecinos inmediatos.

Esto se ve reflejado en los diagramas de fase, donde se puede apreciar los distintos sistemas que se pueden conseguir modificando la concentración de los elementos del sitio *A* [39]. En la figura 1.5 y 1.6, se muestran como ejemplos de como el dopaje de distintos elementos puede dar lugar a diferentes competencias entre las posibles fases y un diagrama sumamente complejo.

En la figura 1.5 se muestra el diagrama de fase para la familia de manganitas $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (también conocidas como LSMO). Modificando la concentración de *Sr*, se obtienen fases diferentes con diferentes T_c . Por ejemplo, si analizamos a bajas temperaturas, para concentraciones de *Sr* pequeñas ($x < 0.1$) el sistema es AFM-I (antiferromagnético aislante), pero aumentando un poco la concentración, el sistema FM-I (ferromagnético aislante) en la zona $0.07 < x < 0.18$ y luego FM-M (ferromagnético metálico). Cuando $x > 0.45$, tendremos nuevamente AFM-I. Otro ejemplo de diagrama de fase se muestra en la figura 1.6, donde vemos lo que ocurre si en lugar de *Sr* tenemos *Ca*.

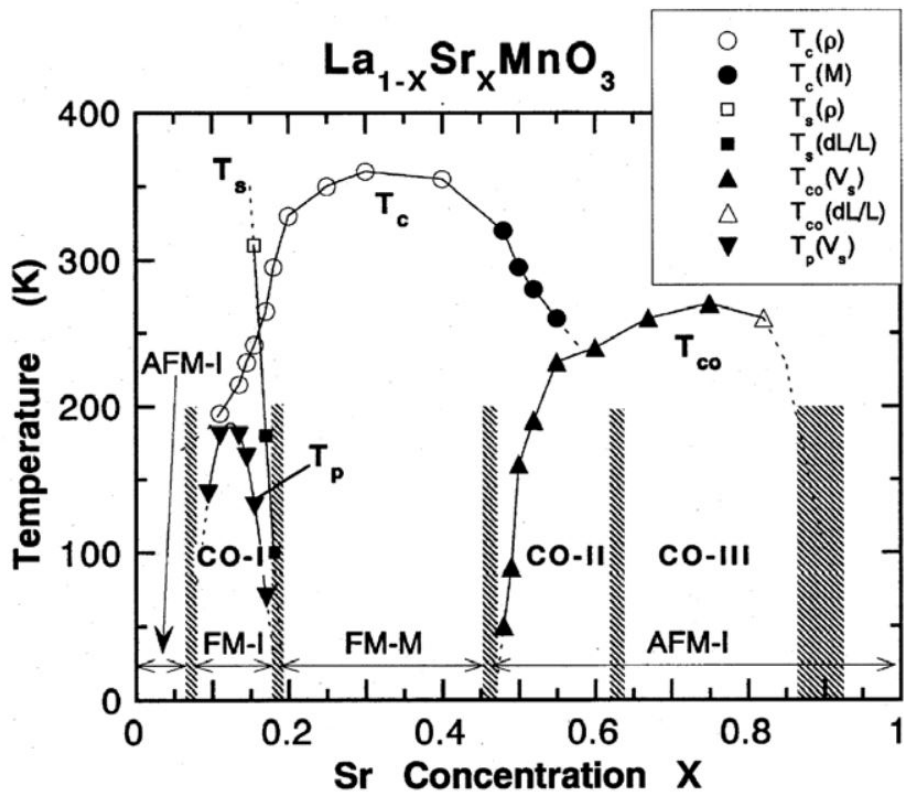


Figura 1.5: Diagrama de fase para una muestra de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ en función de la concentración de Sr [40].

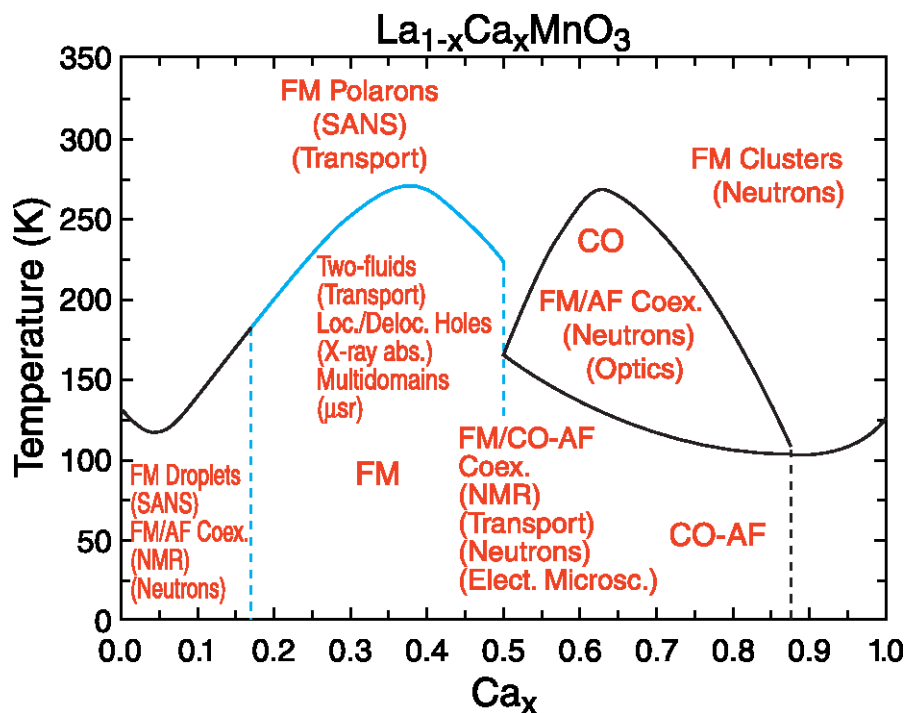


Figura 1.6: Diagrama de fase para una muestra de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ en función de la concentración de calcio [41].

En este caso, el sistema de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (LCMO) tiene un rico diagrama de fase donde el paramagnetismo (P), el ferromagnetismo (FM), el antiferromagnetismo (AFM) y el orden de carga (CO) están determinados por la temperatura y el nivel de dopaje x . El estado fundamental del sistema es ferromagnético metálico para x entre 0.15 y 0.5. En $x = 0.5$ es una zona especial del diagrama de fase, donde podemos tener coexistencia de fase. En otros trabajos, se mostró que estos compuestos tienen una transición de P a FM a una temperatura $T_c = 225 K$ y luego una segunda transición a CO-AFM a $T_{co} = 155 K$ [42].

1.4.1. Efecto Jahn-Teller

Además de la diferencia de tamaños entre cationes, el efecto Jahn-Teller también puede dar lugar a que la perovskita cúbica ideal pueda deformarse, obteniéndose estructuras de menor simetría. El efecto Jahn-Teller consiste en la inestabilidad intrínseca de un estado electrónico degenerado, en el cual para disminuir su energía se rompe la simetría de este estado [43]. En el caso del átomo de Mn solo, su configuración electrónica es $3d^5 4s^2$, donde los 5 electrones $3d$ están cada uno en uno de los 5 niveles degenerados. Cuando se combina con el oxígeno, da lugar al octaedro MnO_6 . Debido a los orbitales p de los oxígenos vecinos, los orbitales d se desdoblan en el triplete de t_{2g} y el doblete con mayor energía e_g . Para el caso del Mn^{+4} , este ion tiene una configuración electrónica $3d^3$ y sus 3 electrones quedan ocupando el triplete t_{2g} , siguiendo la regla de Hund. Distinto es el caso de Mn^{+3} , donde la configuración es $3d^4$ con 4 electrones. Tres de ellos ocupan el triplete t_{2g} como en Mn^{+4} y el electrón restante ocupa uno de los dos estados degenerados e_g . De acuerdo al teorema de Jahn-Teller, estos dos estados son inestables, por lo que la simetría se rompe dando lugar a dos niveles distintos, reduciendo la energía del sistema y generando una distorsión de la estructura de la perovskita.

1.4.2. Interacción de Super Intercambio

Esta interacción ocurre cuando dos átomos o iones interactúan mediante puentes diamagnéticos, en lugar de hacerlo de forma directa a través de un solapamiento de sus orbitales magnéticos. Ejemplos de esto pueden ser en los casos de un anión oxo (O^{-2}), un halógeno (F^- o Cl^- por ejemplo) o un átomo o ión simple, como el monóxido de carbono.

En el caso de las manganitas, esto aplica cuando tenemos 2 iones de manganeso Mn^{+2} con un O^{-2} en el medio, como se muestra en la figura 1.7, formando un ángulo

de 180° . Para el O^{-2} , tenemos dos espines (uno up y otro down) en el orbital p_z . Debido al solapamiento entre el orbital p del oxígeno y el orbital d_{z^2} del manganeso, uno de los electrones p del oxígeno pasa hacia uno de los iones de manganeso. Entonces el electrón p que queda desapareado y entra en intercambio directo con el otro manganeso. El resultado de esta interacción es que los manganesos quedan antiferromagnéticos.

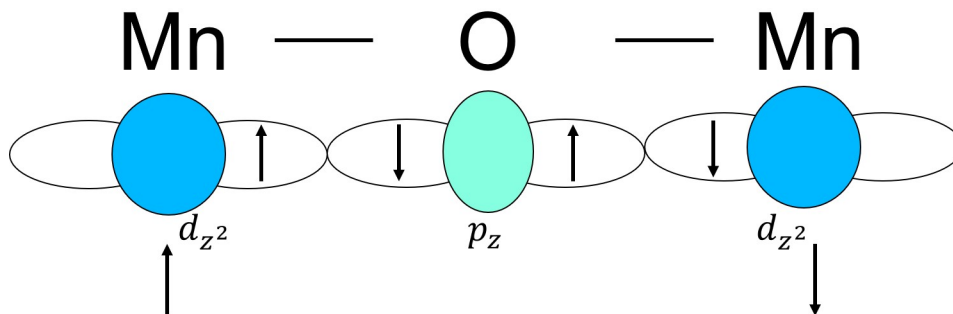


Figura 1.7: Esquema de súper intercambio entre dos Mn^{+2} y un O^{-2} en el medio. La interacción resulta ser del tipo AFM.

1.4.3. Interacción de Doble Intercambio

En las manganitas de dopaje mixto, coexisten cationes de Mn^{+3} y Mn^{+4} , donde el primero tiene un electrón más que el segundo. Si pensamos la unión $Mn^{+3} - O - Mn^{+4}$, el electrón extra que tiene el Mn^{+3} puede acoplarse a cualquier era de los carozos de los Mn , ya que las configuraciones $Mn^{+3} - O - Mn^{+4}$ y $Mn^{+4} - O - Mn^{+3}$ son idénticas [44, 45]. De esta forma, no es posible identificar el estado de oxidación del manganeso y el electrón se encuentra deslocalizado, dando lugar al transporte eléctrico. Este electrón de conducción solo puede pasar de un manganeso a otro si tiene el mismo espín, como se muestra en la figura 1.8.

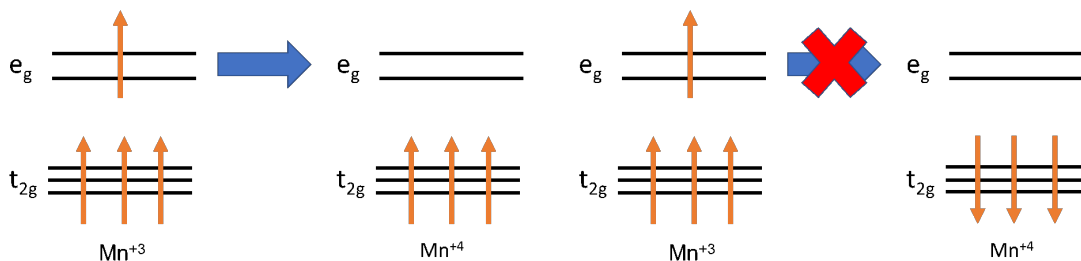


Figura 1.8: A la izquierda, el hopping del electrón en e_g es posible, gracias a que los espines están ferromagnéticamente alineados. A la derecha, el hopping no es posible ya que los espines están antiferromagnéticamente alineados.

Para que el hopping del electrón de conducción sea posible, es necesario que los espines de los electrones en los orbitales t_{2g} estén alineados hacia el mismo lado, mientras que el caso de espines antiparalelo no es posible el hopping por la primera ley de Hund. De esta forma, la interacción de doble intercambio favorece el ferromagnetismo en las manganitas. Cuando los espines no son paralelos o el ángulo es menor a 180° , el transporte se vuelve más difícil. Sin embargo, el concepto de doble intercambio se puede generalizar considerando la integral de intercambio t como [46]:

$$t = t_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.6)$$

Donde t_0 es la integral de transferencia normal y θ es el ángulo entre las dos direcciones de los manganos vecinos. De esta forma, el doble intercambio en manganitas da lugar a una estructura ferromagnética en manganitas debido a los electrones deslocalizados en la unión $Mn^{+3} - O - Mn^{+4}$. Esto último también explica su conducción eléctrica del tipo metálica, donde la resistencia eléctrica disminuye con la temperatura.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

En este trabajo, las películas delgadas (o films) con las que trabajamos fueron crecidas mediante la técnica de depósito por ablación de láser pulsado (o como se abrevia según sus siglas en inglés, PLD). Esta técnica consiste en someter a un material, que llamaremos “target” o blanco, a pulsos de láser de alta energía de manera de producir la ablación del material, formando un plasma que se condensará sobre un sustrato dando lugar a una película delgada que crece sobre él. Esta técnica de crecimiento es ideal para la obtención de películas delgadas de óxidos mixtos como son las manganitas de LSMO y LCMO, ya que la película depositada presenta la misma estequiometría que el target.

Luego del crecimiento de las películas, se realizará la caracterización estructural mediante difracción de rayos X. De esta forma podemos conocer la estructura cristalina del material, además de comprobar la existencia de una única fase. Estas mediciones se completan con mediciones de reflectometría, de donde podemos obtener el espesor de las películas, y con imágenes de SEM, mediante las cuales comprobamos el tipo de crecimiento de la película y se verifica el espesor de la misma.

La caracterización magnética es la parte más importante de este trabajo. Utilizamos un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), donde se midió la magnetización de las películas en función del campo magnético y la temperatura. A partir de las mediciones de magnetización en función del campo magnético, se calculó el EMC para los films de LSMO.

2.1. Depósito por láser pulsado - Pulsed Laser Deposition (PLD)

El depósito de las películas delgada se lleva a cabo en una cámara de vacío donde podemos controlar la presión de depósito. Dentro de la cámara se encuentra el target del material que queremos depositar, y enfrenteado está el sustrato sobre el que se depositará la película. En la figura 2.1, se muestra la disposición del procedimiento.

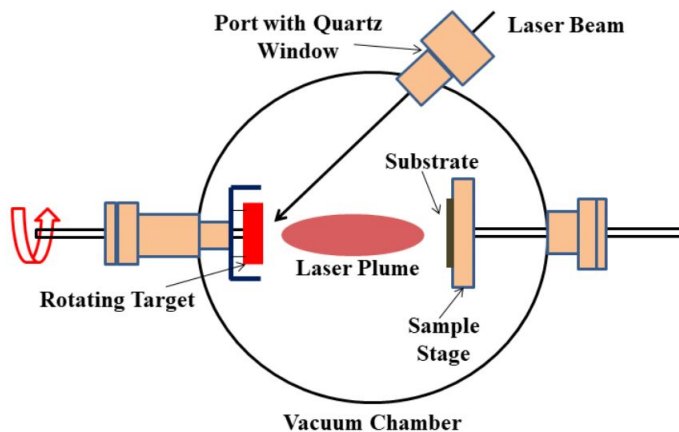


Figura 2.1: Esquema de la disposición del PLD. La figura fue extraída de la referencia [47].

El proceso de ablación consiste en fotones de alta energía que impactan sobre un material. Esto genera excitaciones eléctricas en la superficie del material, que se transformarán en energía térmica, química y mecánica [48]. Esto produce que parte del material se desprenda de la superficie en forma de plasma, de forma perpendicular a la misma. El sustrato se encuentra enfrente del target, de manera que el plasma generado durante la ablación viaje hacia él. Este sustrato se encuentra en un plato calentador, el cual se encuentra a una temperatura de entre $600^{\circ}C$ y $850^{\circ}C$. El sustrato se pega al plato mediante pintura de plata, garantizando un buen contacto térmico. Cuando el plasma llega a la superficie del sustrato, los elementos que lo forman se recombinan volviendo a obtener la estequiometría del target.

La fluencia del láser, la presión y la temperatura de depósito, la distancia entre el target y el sustrato son parámetros importantes a la hora de crecer películas delgadas por PLD. Dentro del CAC se cuenta con un sistema de PLD con un láser de estado sólido Nd: YAG de 266 nm , con una frecuencia de pulso de 10 Hz junto con un sistema óptico que nos permite no solo direccionar el haz, sino también enfocararlo, pudiendo controlar así la fluencia del mismo. En nuestro caso, para las manganitas trabajamos

con una fluencia de alrededor de $1.2 J/cm^2$.

La presión de depósito resulta fundamental para controlar posibles vacancias de oxígeno en la muestra que pueden afectar las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico de las películas crecidas. Si bien la presión de depósito depende mucho de los materiales con los cuales uno trabaja, para el caso de manganitas se trabaja con presiones de depósito desde $0.01 mbar$ hasta $0.4 mbar$. También es posible aplicar un tratamiento térmico post-crecimiento, de manera de reducir las posibles vacancias de oxígeno que puedan aparecer en el film [49].

La temperatura del sustrato juega un rol importante en la estructura cristalina de las películas delgadas. Si la temperatura es baja, se obtienen films amorfos o policristalinos de mala calidad. En general, las manganitas se depositan sobre sustratos de *STO* a $650^\circ C$ para crecer de forma epitaxial, mientras que, para tener un crecimiento con granos de tamaño de algunas decenas de nanómetros y poca dispersión, se utilizan sustratos de *Si/SiO₂* a una temperatura de $850^\circ C$. Finalmente, la distancia entre target y el sustrato se calcula en función de la longitud de la pluma que uno tiene. Si esta distancia es mayor que la longitud de la pluma, se puede obtener una adherencia pobre entre el sustrato y la película, además de la aparición de partículas micrométricas sobre la superficie.

Comparado con otros métodos, el depósito de películas delgadas por PLD presenta algunas ventajas significativas con respecto a otras técnicas de crecimiento:

- La capacidad de transferir la misma estequiometría del target hacia el film
- Tasas de depósito altas. Se puede llegar a obtener entre 10 a 20 *nm* por minuto.
- Al utilizarse el láser como una fuente de energía externa, el proceso resulta más limpio.
- La posibilidad de controlar la atmósfera durante el depósito, e incluir gases inertes o reactivos en el proceso.
- Para crear films multicapas, el uso del carrusel resulta muy útil. Nos da la posibilidad de cambiar de target sin romper vacío.

2.1.1. RHEED (Reflection high-energy electron diffraction)

RHEED es una técnica de caracterización superficial de películas delgadas, donde se estudia como es la difracción de electrones de alta energía que inciden sobre la superficie del material. Esta técnica resulta de gran importancia para determinar si el crecimiento

de la película delgada fue epitaxial y puede realizarse dentro de la misma cámara donde se creció el film. La energía de los electrones que se utiliza en esta técnica es de entre 10 y 50 kV (en nuestro caso usamos 20 kV), lo que se corresponde con longitudes de onda de entre 0.05 – 0.1 Å . Estos electrones provienen de un cañón, que se basa en un filamento de tungsteno por el cual circula una corriente de aproximadamente 1 A . Como el tipo de incidencia es rasante, en ángulos de hasta 5° , los electrones solo interactúan con la superficie de la película. En una pantalla opuesta al cañón por el cual salen los electrones se puede obtener el patrón de difracción. En la figura 2.2 se muestran algunos ejemplos de patrones RHEED.

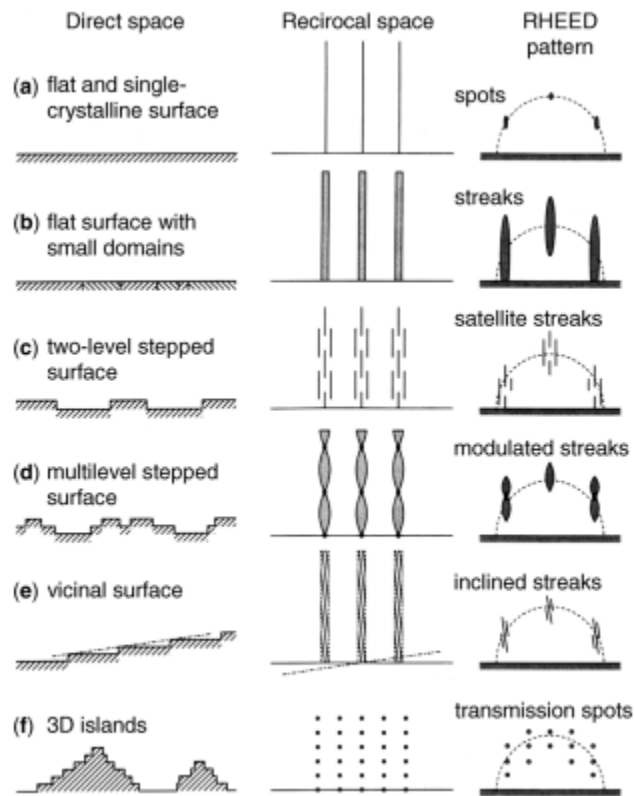


Figura 2.2: Comparación entre distintas superficies de películas delgadas (espacio directo) con su correspondiente representación en el espacio recíproco y con el patrón RHEED observado [50].

En la práctica, antes de depositar una película delgada epitaxial, se realiza una medición de RHEED para conocer el estado de la superficie donde se depositará el material. Si el sustrato se encuentra plano y es un monocristal se obtendrá un patrón de puntos, como el primer patrón o el segundo de la figura 2.2. En caso contrario, se procederá a limpiar el sustrato o cambiarlo por otro. Luego de depositar el film, se realiza una nueva medición de RHEED para saber como se encuentra la superficie de

la película crecida, y comprobar si el crecimiento es correcto.

2.1.2. Crecimiento de películas delgadas

El crecimiento de películas delgadas se realiza sobre sustratos que nos van a permitir sostener el material que vamos a crecer. Si bien existen diversas formas de crecer películas con diferentes espesores, en este trabajo estudiaremos el crecimiento por ablación láser, que nos permite obtener films delgados de hasta 200 *nm*.

Considerando como ejemplo la técnica de PLD, podemos pensar al crecimiento de películas delgadas como átomos que llegan al sustrato y comienzan a cubrirlo. Mediante el fenómeno de difusión, el sustrato es calentado para evitar que los átomos que llegan queden en la misma posición en la que aterrizan. De esta forma que pueden moverse por la superficie libre, hasta que encuentran un sitio energéticamente favorable, en lo que se conoce como nucleación y va a dar lugar a la estructura cristalina de la película delgada. La forma en la que finalmente crecerá la película, resulta de una competencia entre la difusión y la nucleación de los átomos que la componen. Si el flujo de partículas es alto, la difusión se dificultará y la nucleación será favorecida, permitiendo crecimiento en islas. Si en cambio la difusión es alta, el crecimiento será siguiendo la morfología del sustrato [51].

En la práctica, el depósito de películas delgadas se da en condiciones no tan ideales, y otros factores juegan roles importantes en el crecimiento como pueden ser los pequeños defectos superficiales del sustrato como escalones o vacancias, evaporaciones, interdifusión, etc. Dependiendo de las condiciones de crecimiento y del tipo de sustrato, las películas delgadas pueden crecer de distintas formas. En particular, para nuestras películas delgadas, tenemos dos posibilidades:

Epitaxiales: En este caso, el film crece orientado en una dirección cristalina determinada por la estructura cristalina del sustrato, dando lugar a planos cristalográficos paralelos entre la película y el sustrato. Para que esto ocurra, la condición necesaria (pero no única) es que la diferencia (o mismatch) entre los parámetros de red de las estructuras cristalinas no exceda el 15%. Además los vínculos químicos del sustrato y el target deben ser de la misma naturaleza.

Policristalinos: cuando el mismatch entre el target y el sustrato es muy importante, el crecimiento es del tipo policristalino. Esto quiere decir que el crecimiento se da en forma de granos, con una orientación cristalográfica diferente a la del sustrato.

Existen otras opciones de crecimiento como el caso amorfo, donde no hay un orden cristalográfico definido, o el caso texturado, donde una orientación cristalográfica predomina frente a otra.

Nucleación y crecimiento en islas

Cuando un átomo llega a la superficie libre del sustrato, este va a difundir hasta encontrarse con otro o con un conjunto de átomos, lo que llamamos clúster o conglomerado. En este momento, las posibilidades son dos: o el átomo que queda libre se une al clúster o se separan en dos conjuntos. Debido a que la densidad de átomos que llegan a la superficie es mucho mayor a la densidad de átomos que pueden estar en equilibrio la superficie del sustrato, es mucho más probable el crecimiento del clúster, que la separación del mismo. Este proceso se lo conoce como nucleación, y depende de factores como la fluencia del láser (que controla la densidad de átomos que pueden llegar a la superficie), la temperatura del sustrato (que permite o favorece la difusión), la superficie del sustrato (rugosidad, miscuts, defectos) y la presión de depósito [52].

A medida que el tamaño de estos clústeres aumenta, se empieza a definir la cristalografía de la fase involucrada en la nucleación. Específicamente, este proceso minimizará las energías de interfase y de superficie [53], con velocidades de nucleación mayores para núcleos con orientaciones que minimizan su energía. En este caso, la nucleación se vuelve selectiva en orientación y el proceso de nucleación puede jugar un rol importante en determinar las orientaciones del film. En la figura 2.3 se muestra un ejemplo de como es el proceso de crecimiento del film, visto de forma lateral y superior. El primer caso corresponde al proceso de nucleación, donde los átomos que arriban al sustrato comienza formando núcleos. Una vez que estos núcleos se forman, el paso siguiente es el crecimiento en islas.

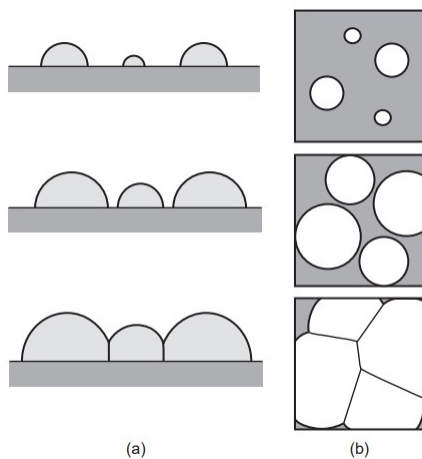


Figura 2.3: Nucleación, crecimiento en islas y coalescencia (a) vista lateral (b) vista superior [54].

A medida que crecen, las islas de un determinado volumen tendrán una energía que dependerá de la orientación cristalográfica relativa al plano de la interfase y a la estruc-

tura atómica y simetrías del sustrato. Las islas con superficies específicas y orientaciones cristalográficas que minimicen la energía en las interfases serán favorecidas. Finalmente, la velocidad de crecimiento de las islas será función de la velocidad de depósito, controlando la densidad de átomos que llegan a la superficie, y de la temperatura que puede modificar la difusión entre islas.

Engrosamiento y coalescencia

En la sección anterior explicamos se genera el proceso de nucleación por el cual comienzan a formarse núcleos. Estos núcleos crecen en forma de islas, que aumentarán su tamaño hasta finalmente encontrarse con otras islas. Existe un mecanismo que permite incrementar el tamaño promedio de las islas, incluso si el flujo de átomos desaparece, que se llama engrosamiento o “coarsening”. Este mecanismo, se trata de la migración de átomos entre islas dando lugar al aumento del tamaño de algunas islas y la disminución en el tamaño de otras. Esta disminución, puede incluso llevar a que una isla desaparezca, o sea absorbida por otra, dando lugar a un aumento en el tamaño promedio [55, 56].

Este proceso se debe a la diferencia de energía promedio entre las distintas islas. Por ejemplo, para islas con la misma energía superficial de interfase, la energía por átomo depende del cociente entre la superficie y el volumen de la isla, por lo que islas pequeñas tendrá energía grandes. Para ilustrar el fenómeno de coalescencia, podemos pensar en dos islas que crecieron hasta llegar a estar en contacto. En este caso, la formación de un borde de grano ayuda a reducir la energía de este sistema de dos islas, eliminando las energías de superficie libre de ambas islas. Este proceso puede ocurrir sin ningún tipo de difusión, sino a través de una distorsión elástica de las islas. Por otro lado, si no hay deslizamiento entre las islas y el sustrato, esto puede dar origen a tensiones importantes [57].

Modos de crecimiento

Desde un punto de vista termodinámico, existen tres modos posibles de crecimiento para las películas delgadas. Estos modos involucran las posibles diferencias entre las energías superficiales del sustrato, del film y de la interfase entre ambos. La figura 2.4 muestra los distintos modos posibles.

El modo de crecimiento Volmer-Weber, se puede pensar como el crecimiento en islas aisladas. En este caso, los átomos se conglomeran en zonas determinadas, que podemos pensar como islas, maximizando el área expuesta del sustrato y por ende, minimizando la energía de superficie del mismo. Si en cambio, la energía de superficie

del sustrato es predominante en comparación de las otras, el crecimiento será capa por capa. Este modo se conoce como crecimiento Frank-van der Merwe. Finalmente, existe un modo intermedio entre ambos, el modo de crecimiento Stranski-Krastanov en donde el crecimiento comienza capa por capa, para luego continuar en islas.



Figura 2.4: Modos de crecimiento en películas delgadas.

2.1.3. Crecimiento de películas delgadas de manganitas sobre sustratos de STO

Para crecer películas delgadas de manganitas de forma epitaxial, necesitamos que la estructura cristalina del sustrato se parezca a la del material que queremos depositar. Esta diferencia entre los parámetros de red del sustrato y del material target que se quiere crecer se lo conoce como «mismatch» o desajuste y se define como:

$$\delta = \frac{(a_{sustrato} - a_{target})}{a_{sustrato}} \quad (2.1)$$

Donde a es el parámetro de red de cada material. Si el desajuste es pequeño, el film puede crecer de forma epitaxial. Para el caso de $\delta > 0$, la película resultante estará tensionada, mientras si $\delta < 0$, el film se encuentra relajado. Las manganitas tienen una estructura cristalina cúbica tipo perovskita con un parámetro de red $a = 3.88 \text{ \AA}$. Si se lo compara con el parámetro de red, $a = 3.90 \text{ \AA}$ del titanato de estroncio $SrTiO_3$ (STO), podemos estimar el mismatch entre ambas estructuras en un 0.5 %, por lo que el crecimiento epitaxial de la película es posible.

Si bien la poca diferencia entre sustrato y target es una condición necesaria para el crecimiento epitaxial, no resulta ser una condición suficiente. Existe una relación entre tres de los principales parámetros de depósito (presión, temperatura y distancia sustrato-target) que pueden modificar la morfología del film resultante. Para una temperatura de depósito T constante, Koubaa[58] calculó la relación entre la presión de depósito P y la distancia target-sustrato como:

$$P.D^3 = 42.4 \text{ mbar.cm}^3 \text{ para } T = 670^\circ C \quad (2.2)$$

$$P.D^3 = 24.2 \text{ mbar.cm}^3 \text{ para } T = 570^\circ\text{C} \quad (2.3)$$

A partir de estas relaciones, se puede armar un diagrama P vs D , donde se obtienen tres regiones con distintas morfologías. En la figura 2.5 se muestran estas tres zonas distintas:

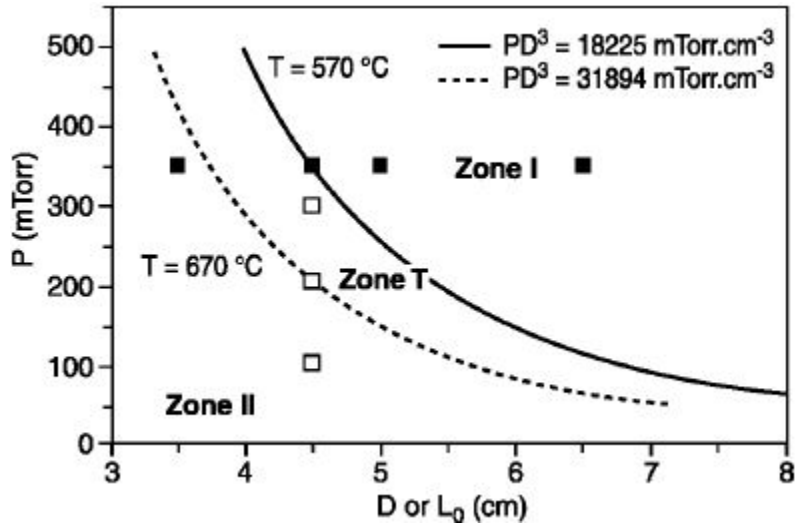


Figura 2.5: Dependencia de la morfología de la película delgada de LSMO sobre STO en función de la distancia entre sustrato-target y la presión de depósito para 2 temperaturas distintas. Para bajo P y bajo D , se pueden obtener películas epitaxiales [58].

Para valores bajos de D y P , el film exhibe una morfología suave, densa y de baja rugosidad. Esta zona del diagrama se llama zona II y es la región del diagrama donde podemos obtener films epitaxiales. En la zona T, el film muestra una distribución de granos bimodal, mientras que la zona I, se caracteriza por un crecimiento columnar con alta rugosidad.

2.1.4. Crecimiento de películas delgadas de manganitas sobre sustratos de silicio

La incorporación de películas delgadas con propiedades magnetocalóricas a microdispositivos que necesiten ser refrigerados frecuentemente es una de las principales aplicaciones posibles para estos materiales. Una de las industrias más importantes hoy en día es la del silicio y semiconductores en donde el efecto magnetocalórico puede jugar un rol importante. Por este motivo, resulta interesante estudiar el EMC en películas delgadas sobre sustratos de silicio.

A diferencia del caso del STO, donde el parámetro de red es similar al de las manganitas de LSMO, para el silicio existe un mismatch importante entre estos materiales. El parámetro de red para las manganitas es de alrededor de 3.88 \AA , que corresponde a la longitud de la unión $Mn - O - Mn$ en la perovskita ideal cúbica [59]. Para el silicio, tenemos una estructura diamante cúbica con un parámetro de red de 5.43 \AA , lo que lleva a un mismatch entre ambos materiales del 28.63% . Por sobre el silicio, existe también una capa amorfa de SiO_2 , por lo que resulta imposible en estos sustratos crecer una manganita de forma epitaxial. La película delgada obtenida tiene un crecimiento policristalino del tipo Volmer-Weber. Además existen diferencias entre la conductividad térmica y el coeficiente de expansión térmico, que pueden ser importantes a la hora de crecer a altas temperaturas [60].

Para lograr una morfología densa en la película, se puede seguir una serie de leyes de potencia que relacionan la presión de depósito P , la distancia entre el target y el sustrato D , y la temperatura del sustrato durante el depósito T . Nori [61] calculó estas relaciones para el caso de películas delgadas de LSMO sobre sustrato de silicio para distintas temperaturas:

$$PD^3 = 20.74 \text{ mbar.cm}^3 \text{ para } T = 700^\circ C \quad (2.4)$$

$$PD^3 = 15.43 \text{ mbar.cm}^3 \text{ para } T = 750^\circ C \quad (2.5)$$

$$PD^3 = 11.22 \text{ mbar.cm}^3 \text{ para } T = 800^\circ C \quad (2.6)$$

Para una temperatura fija, estas relaciones predicen morfología de la película delgada. Si el producto de $P.D^3$ durante nuestro depósito es cercano al valor de las relaciones anteriores, obtendremos una morfología densa. En cambio, si estamos muy por encima de este valor, obtendremos una morfología columnar. En la figura 2.6 se puede observar imágenes SEM para los distintos casos.

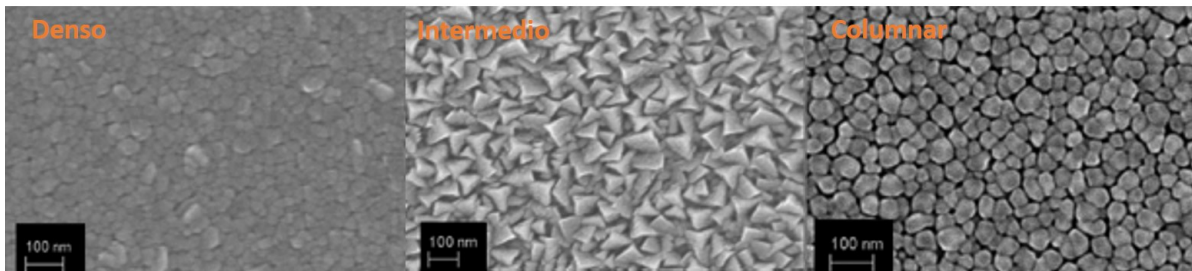


Figura 2.6: Imágenes SEM de películas delgadas de LSMO sobre silicio [61].

El caso denso fue logrado con una desviación de la ecuación 2.5 de un 6 %. Se observa una morfología densa, con granos de tamaño de entre 20 a 60 nm . El caso intermedio se obtuvo con una desviación del 43 con respecto a la ecuación 2.6, y finalmente el caso columnar se obtuvo cuando la desviación es de 361 % [61]. Los autores buscaban llegar a una morfología columnar debido a que la película resultante tenía una alta T_c , cercana al caso bulk. Además, la separación intergranular representa una ventaja para desarrollar dispositivos bottom-up. Por otro lado, el caso denso es mejor para dispositivos top-down [61].

2.2. Magnetómetro de muestra vibrante

Esta tesis se centra en estudiar el efecto magnetocalórico en sistemas de dimensiones reducidas. Una de las formas de calcular el EMC es en forma indirecta a partir de curvas de magnetización en función del campo magnético externo a diferentes temperaturas. Junto a esto, es importante caracterizar magnéticamente de forma completa las muestras con las que trabajamos, completando estas mediciones con mediciones de magnetización en función de la temperatura.

Para estas mediciones, el Laboratorio de propiedades eléctricas y magnéticas de óxidos mixtos (Departamento de Física de la Materia Condensada-CAC-CNEA) cuenta con un PPMS (Physical properties measurement system) de la marca Quantum Design. Para las mediciones de magnetización usamos el módulo de magnetómetro de muestra vibrante (VSM). También tiene la posibilidad de usar otros tres módulos: uno de transporte eléctrico (ETO), otro para mediciones de Capacidad Calorífica (HC) y un tercero para mediciones de susceptibilidad magnética (ACMS-II).

Este equipo permite aplicar campos magnéticos de hasta 30000 Oe , pudiendo aumentar o disminuir el campo de forma lineal o de forma oscilante. La temperatura puede modificarse desde 50 K a 400 K , gracias al crióstato incorporado de He^4 . Las mediciones se llevaron a una presión de 2 $Torr$, pero el equipo puede trabajar hasta

10^{-4} Torr. La muestra se coloca en un portamuestra de cuarzo, pegado con barniz adherente y buen conductor térmico. Mediante a una varilla de fibra de carbono, el portamuestra se conecta al cabezal del VSM, que consta de un motor lineal que hace oscilar la muestra. En la figura 2.7, se muestra la disposición del equipo.

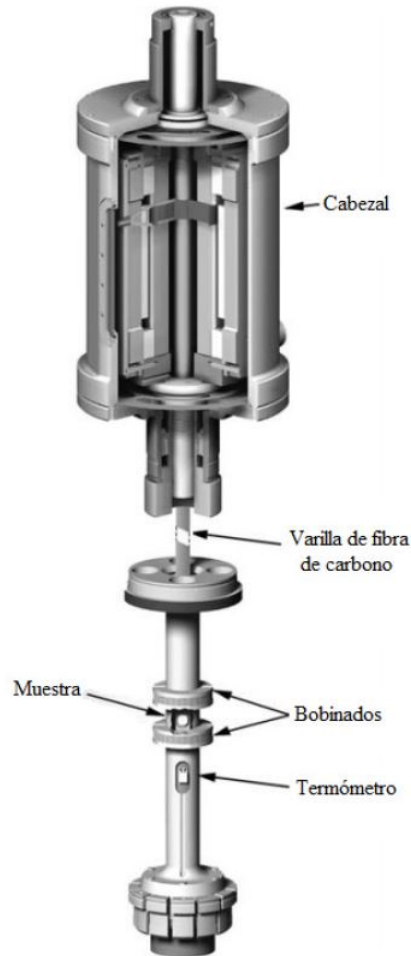


Figura 2.7: disposición del VSM [62].

El principio por el cual opera un magnetómetro de muestra vibrante se basa en hacer oscilar de forma armónica la muestra en presencia de un campo magnético externo H . Esto crea una diferencia en el flujo magnético en las bobinas de detección, generando una fuerza electromotriz inducida, proporcional al momento magnético de la muestra. Una configuración compacta de bobinas receptoras, evalúan la diferencia entre dos mediciones. Con una amplitud de oscilación de entre 1 mm y 3 mm y una frecuencia de 40 Hz , el sistema puede resolver un momento magnético de 10^{-6} emu , a una velocidad de transmisión de 1 Hz . La electrónica necesaria para detectar las respuestas de las bobinas, junto para mover el cabezal, se encuentra integrado al equipo. Mediante un

software provisto por el fabricante, se realizan las secuencias de medición.

Durante una medición, el voltaje inducido en las bobinas tiene una dependencia sinusoidal en el tiempo. La amplitud de esta señal sinusoidal es proporcional al momento magnético que queremos medir. El voltaje inducido se puede escribir como:

$$V_{bobina} = 2\pi \cdot f \cdot C \cdot m \cdot A \cdot \sin(2\pi \cdot f \cdot t) \quad (2.7)$$

Donde C es una constante de acoplamiento, A es la amplitud del movimiento, f es la frecuencia de oscilación del movimiento y m es el momento magnético que queremos medir. La señal que se induce en la bobina es amplificada por un lock-in y, conociendo como es el movimiento del motor, mediante un “encoder” se puede obtener el momento magnético.

Cuando trabajamos con películas delgadas, la cantidad de masa magnética que queremos medir es muy pequeña (del orden de $10^{-5} g$). Si bien las muestras presentan una transición PM-FM, incluso en un estado FM, la señal que detecta el equipo resulta ser muy pequeña. Muchas veces nos encontramos en el límite de resolución del equipo ($10^{-6} emu$), obteniéndose mediciones ruidosas. Esto nos obliga a ser muy cuidadosos a la hora de medir películas delgadas dentro del VSM. Para poder obtener buenas mediciones, la muestra es centrada a baja temperatura donde la señal magnética es mayor. Para disminuir el ruido, realizamos mediciones preliminares de magnetización en función del campo magnético ($M(H)$) a temperatura constante para distintos valores de tiempo de integración. La figura 2.8 muestra un ejemplo de como cambia la medición para distintos tiempos de integración.

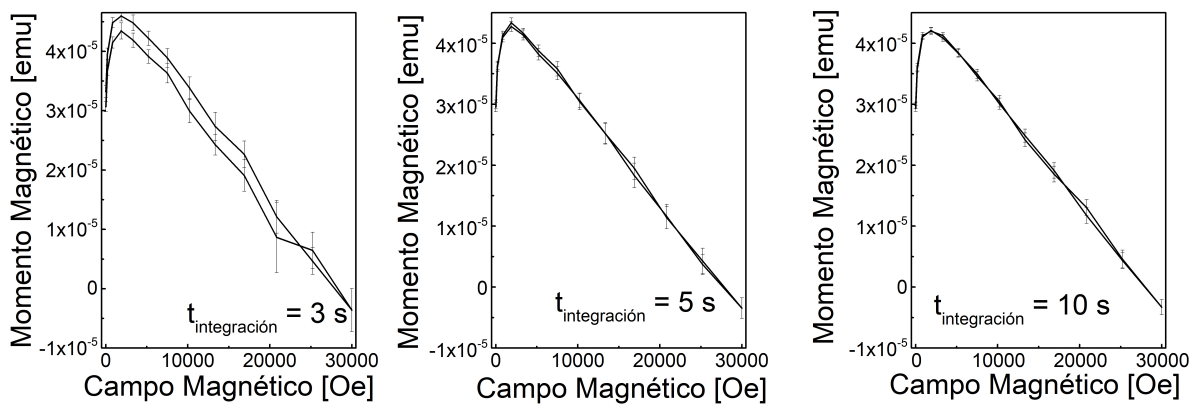


Figura 2.8: Medidas rápidas de momento magnético en función del campo magnético, a $50 K$, para diferentes tiempos de integración. Luego de realizar estas mediciones, se decidió utilizar un tiempo de integración de $5 s$ para las siguientes medidas en este caso.

Las mediciones de la figura 2.8 fueron llevadas a cabo a una temperatura constante

de 50 K para una película delgada de 20 nm de espesor. Esta es la temperatura más baja a la que puede llegar el magnetómetro con el que trabajamos. El tiempo de integración disminuye el error en las medidas de momento magnético, pero a su vez aumenta el tiempo empleado durante la medición. Para calcular el efecto magnetocalórico, necesitamos medir varias curvas de magnetización en función del campo magnético a diferentes temperaturas. Para cada muestra se miden entre 20 y 30 de estas curvas, las cuales son restadas entre ellas por lo que es importante tener curvas bien definidas, con poco ruido y errores pequeños. Esta competencia entre la cantidad de curvas que necesitamos para calcular el EMC y el tiempo de integración utilizado en la medición nos lleva a elegir un valor para esta cantidad que no solo reduzca los errores, sino también que nos permita medir la totalidad de las curvas en un tiempo razonable. En el ejemplo de la figura 2.8, se eligió un tiempo de integración de 5 segundos y las mediciones tardaron dos días en completarse. Dependiendo de la señal de la muestra y del tiempo disponible para usar el equipo, uno elige el tiempo de integración que necesite.

Para campos magnéticos altos, en la figura 2.8 se observa una magnetización decreciente a pesar de que estábamos midiendo una muestra con una transición PM-FM. Esta señal que predomina a campos altos proviene del sustrato (en este caso Si/SiO_2). Cuando trabajamos con películas delgadas, tenemos que restarle a la medición este sustrato, de forma de solo ver la magnetización de la película que estamos estudiando. Los sustratos que trabajamos en esta tesis fueron diamagnéticos, de forma de que presentan la misma señal a diferentes temperaturas.

2.2.1. Valores característicos de la curva de histéresis magnética

Una de las mediciones típicas que se realizan en un VSM son las curvas de la magnetización en función del campo magnético (o curva $M(H)$). Este tipo de medidas nos permite caracterizar como es el comportamiento magnético de la muestra y conocer su histéresis. En este sentido, existen una serie de valores característicos que son representativos del material. En la figura 2.9 se muestran estos parámetros en una curva $M(H)$ típica.

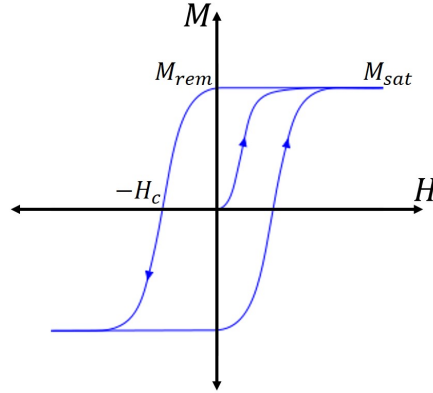


Figura 2.9: Ejemplo de curva $M(H)$ donde se indican los valores característicos campo coercitivo (H_c), magnetización saturada (M_{sat}) y magnetización remanente (M_{rem}).

Las curvas de magnetización arrancan con campo magnético cero y magnetización nula. Al incrementar el valor de H , los espines del material comienzan a alinearse con el campo magnético y por ende la magnetización comienza a crecer. Esto ocurre hasta que se llega a un valor en el cual M ya no aumenta más a pesar de que sigamos incrementando el valor del campo magnético. En ese estado, la muestra se encuentra totalmente saturada y su magnetización se denomina magnetización de saturación M_{sat} .

Si ahora comenzamos a reducir el valor de H , hasta volver a tener $H=0$, se puede medir una magnetización en la muestra. Esta magnetización que aparece al sacar el campo magnético luego de aplicarlo, se le llama magnetización remanente M_{rem} . El último valor característico es el campo coercitivo H_c y corresponde al campo magnético que tenemos que aplicar para que la magnetización vuelva a ser cero luego de un ciclo de histéresis (cuando el campo magnético va desde $H = 0$ hasta su valor máximo, y luego de nuevo a $H = 0$).

2.2.2. Mediciones indirectas del EMC y figuras de mérito

La ecuación 1.3 nos muestra una forma de calcular el EMC para un material. Esta forma es la más usada en la literatura sobre EMC por la facilidad de medir muestras magnéticas dentro de un magnetómetro. El método consiste en medir curvas de magnetización M en función del campo magnético H a temperatura T constante. A partir de dos curvas de magnetización a temperaturas cercanas, se puede aproximar la derivada $\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H$ numéricamente como:

$$\left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H \approx \frac{M(H, T + \Delta T) - M(H, T)}{\Delta T} \quad (2.8)$$

Si integramos (numéricamente también) en función del campo magnético desde $H = 0$ hasta un H arbitrario, se obtiene $\Delta S_M(H)$. Este valor caracteriza al efecto magnetocalórico a temperatura media entre T y $T + \Delta T$. En la figura 2.10 se muestra un ejemplo de como sería este cálculo para dos temperaturas con una diferencia de 10 K .

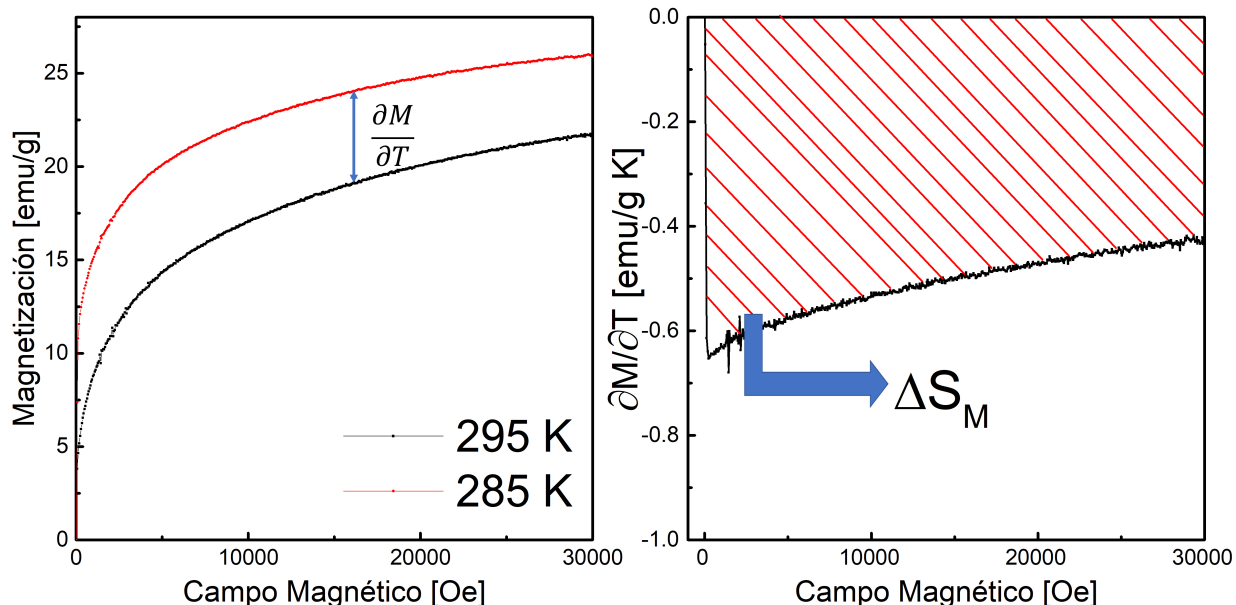


Figura 2.10: Cálculo de la variación de entropía magnética para dos curvas de magnetización a 285 K y 295 K . A la izquierda se muestran las $M(H)$ con las que se calcula la derivada numérica $\left.\frac{\partial M}{\partial T}\right|_H$. A la derecha se muestra la curva obtenida $\left.\frac{\partial M}{\partial T}\right|_H$ en función de H . Integrando desde $H = 0$ hasta un H se obtiene $\Delta S_M(H)$.

Este procedimiento se repite para cada par de curvas $M(H)$ medidas a temperaturas cercanas. En nuestro caso el valor del intervalo ΔT varió desde 5 K para temperaturas cercanas a la T_c hasta 30 K para mediciones realizadas a temperaturas alejadas de la transición PM-FM del material, donde el valor del cambio de entropía magnética es muy pequeño. Antes de comenzar a medir las curvas de magnetización en función del campo magnético se realiza una medición de magnetización en función de la temperatura ($M(T)$) con un campo magnético aplicado de entre 5000 Oe y 10000 Oe . De esta forma, derivando la curva $M(T)$ conocemos donde se ubica la temperatura de Curie T_c , y es en esa zona donde se realiza la mayor cantidad de las medidas de $M(H)$.

Luego de calcular de esta forma el cambio de la entropía magnética en función de la temperatura, lo que se hace es determinar una serie de valores característicos del EMC. Lo primero que nos interesa es saber cuál es el máximo cambio de entropía magnética ΔS_{max} . Si bien ΔS_M es negativo, cuando nos referimos a él lo hacemos en término de su módulo. Como se explicó en la sección 1.1, este valor no es el único valor de interés en

el EMC, sino que tenemos que agregarle la T_c , para saber dónde la curva está centrada y el intervalo de temperatura a altura media δT_{FWHM} , definido como el intervalo de temperatura donde el cambio de entropía magnética es al menos la mitad del máximo. Esto fue mostrado en la figura 1.1.

Una vez determinadas estas cantidades, el EMC en distintos materiales se compara utilizando figuras de mérito. Las dos figuras más ampliamente utilizadas en la literatura sobre EMC son las introducidas por Wood y Potter[63]: la capacidad refrigerante (RC) y el relative cooling power (RCP). El RC representa la cantidad de calor intercambiado entre una fuente fría y una fuente caliente durante un ciclo ideal de refrigeración. Matemáticamente se define como:

$$RC = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M dT \quad (2.9)$$

Dónde T_1 es la fuente fría y T_2 la fuente caliente. Estas temperaturas se eligen de forma de coincidir con los extremos del intervalo δT_{FWHM} . El RCP es una versión sobrestimada del RC, pero mucho más sencilla de calcular:

$$RCP = |\Delta S_M| * \delta T_{FWHM} \quad (2.10)$$

Gráficamente, el RC es la integral de la curva de cambio de entropía magnética en función de la temperatura como se muestra en la figura 2.11, mientras que el RCP es el rectángulo de altura ΔS_{max} y base δT_{FWHM} .

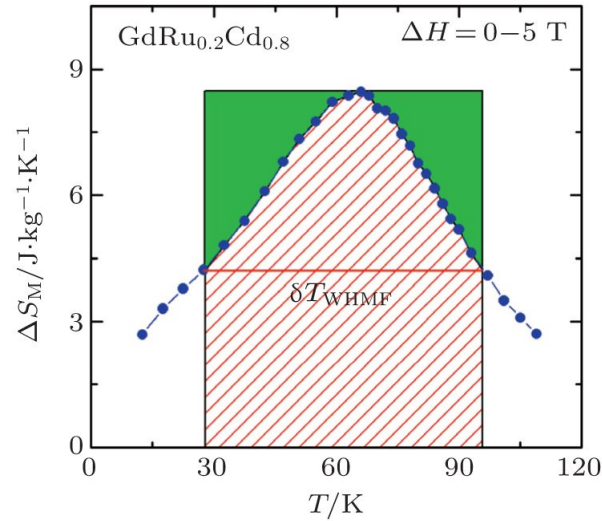


Figura 2.11: Variación de la entropía magnética para una muestra de $GdRu_{0.2}Cd_{0.8}$. En rojo rayado se indica la capacidad refrigerante (RC) y en verde la diferencia con el «relative cooling power» (RCP). Ambas figuras de mérito se calculan usando como límites los extremos de δT_{FWHM} [64].

Otra forma de caracterizar el cambio isotérmico de la entropía magnética es su dependencia con el campo magnético H . En este caso, esta dependencia es una ley de potencias que puede escribirse como $\Delta S_{max} = CH^N$, con $C = cte$. El exponente N es independiente del campo magnético en la temperatura de Curie del material. Para otras temperaturas, N depende del campo magnético y se calcula como la derivada logarítmica de $\Delta S(H)$. El valor de N tiene un comportamiento definido para altas temperaturas, donde la muestra es PM y su valor tiende a 2 de acuerdo a la ley de Curie-Weiss [65], mientras que para temperaturas bajas, el exponente tiende a un valor entre 1 y 1.2 [65, 66]. Cuando la temperatura coincide con la T_c , no solo N es independiente del campo magnético, sino que alcanza su mínimo valor y puede ser expresado como una combinación de los exponentes críticos de la transición PM-FM [67, 68]. Además de esto, el valor mínimo que podemos obtener para N es de $2/3$, el cual se deriva de la aproximación de campo medio [69]. De la misma forma, se puede extender esto para estudiar como se modifica el RCP con el campo magnético, como $RCP(H) = AH^R$.

En muchos trabajos, se presenta el RC y/o el RCP calculados al mayor campo magnético que los autores pueden acceder. Como estos factores de mérito son crecientes con el campo magnético resulta complicado comparar dos RC calculados a distinto H . Para evitar este problema, se puede trabajar con el NRC («normalized refrigerant capacity») o capacidad refrigerante normalizada [70, 71], el cual no es otra cosa que el cociente entre el RC y el campo magnético en el cual fue calculado:

$$NRC = \frac{1}{H} \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_M| dT \quad (2.11)$$

Además, en los últimos años comenzaron a popularizarse otros factores de méritos para materiales magnetocalóricos. En 2018, Griffith [72] propuso el cambio de entropía promediado en temperatura (« Temperature averaged Entropy Change») o también conocido por sus siglas TEC y se define como:

$$TEC(\Delta T_{lift}) = \frac{1}{\Delta T_{lift}} \max \left\{ \int_{T_{mid} - \frac{\Delta T_{lift}}{2}}^{T_{mid} + \frac{\Delta T_{lift}}{2}} \Delta S(T)_{\Delta H, T} dT \right\} \quad (2.12)$$

En la práctica, los valores que se utilizan para ΔT_{lift} son $3 K$ (TEC3) y $10 K$ (TEC10), mientras que el valor de T_{mid} es la T_c del material. De esta forma, el TEC promedia el valor de la entropía en un rango de temperatura definido previamente y da un valor que sobrepondera materiales que presentan un cambio de entropía magnética alto con un bajo δT_{FWHM} . Por lo que obtendremos valores de TEC altos para materiales que presenten una transición magnética de primer orden y valores bajos en el caso de transiciones de segundo orden, donde el cambio de un estado PM a FM es más suave.

2.3. Caracterización estructural y morfológica

2.3.1. Difracción de rayos X

A la hora de obtener la estructura cristalina de una muestra, la difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas más ampliamente utilizadas por la comunidad científica. Los rayos X fueron descubiertos a finales del siglo XIX y consisten en radiaciones electromagnéticas de una longitud de onda de entre 0.01 a 10 nm . La difracción de rayos X, consiste en irradiar un material y medir la respuesta que se obtiene, tanto en ángulo como intensidad. Con esta información, se puede obtener un difractograma (intensidad/cuentas en función del ángulo) donde se puede obtener información de la estructura cristalina de la muestra, como posibles fases presentes o tensiones en la muestra. La idea de principal de esta técnica parte de la idea de que los átomos en un sólido se encuentran con un ordenamiento cristalino. Cuando los rayos X penetran en la muestra, interactúan con los electrones de los átomos que forman la red cristalina y

son reflejados de forma especular. Luego, los rayos que interactúan con distintos planos cristalinos interfieren constructivamente ya que la distancia interatómica (0.15 nm a 0.5 nm) es del orden de la longitud de onda de los rayos X, que en nuestro caso se utilizó una fuente de cobre que emite principalmente en una longitud de onda de 1.54 \AA . En la figura 2.12 se muestra un esquema de como se produce la difracción de rayos X sobre los planos cristalinos.

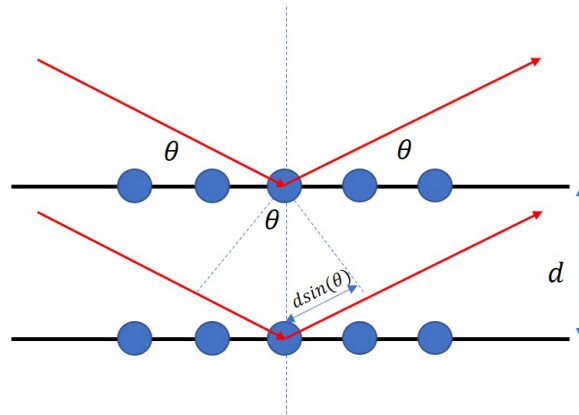


Figura 2.12: Visualización de la difracción de rayos X. Los rayos X (rojo) inciden sobre los diferentes planos cristalinos de la muestra. La diferencia de camino óptico entre los rayos da lugar a la interferencia constructiva y a la ley de Bragg.

En rojo aparecen los rayos X que inciden sobre la muestra. Cada uno de los mismos es difractado por un plano cristalino con un ángulo θ . Cuando ambos rayos difractados llegan a un detector, interfieren constructivamente por la diferencia de camino óptico $2d\sin(\theta)$, donde d es la distancia entre planos y λ es la longitud de onda incidente. Geométricamente se puede mostrar que para que la interferencia sea constructiva se debe cumplir la siguiente condición:

$$n\lambda = 2.d_{hkl}.\sin(\theta) \quad (2.13)$$

Esta relación se la conoce como ley de Bragg. Según esta condición los planos se determinan por los índices $\{hkl\}$ que se conocen como índices de Miller. El orden de los máximos de difracción es indicado por n , el cual es un número entero relacionado con los índice de Miller. La relación viene dada por la estructura cristalina del sistema. Mediante la ley de Bragg podemos relacionar el espaciado entre planos con el ángulo de incidencia del haz de rayos X. Como el haz difractado sale con ángulo 2θ respecto de la dirección del haz incidente, los difractogramas muestran la relación entre la cantidad de cuentas observadas con el ángulo 2θ .

Los difractómetros que se utilizan para experimentos de XRD constan de cinco partes principales: una fuente de emisión o tubo de rayos X, ópticas incidentes (haz primario), un goniómetro, un detector y las ópticas de recepción (haz secundario). En la figura 2.13 se muestra un esquema de los componentes del difractómetro.

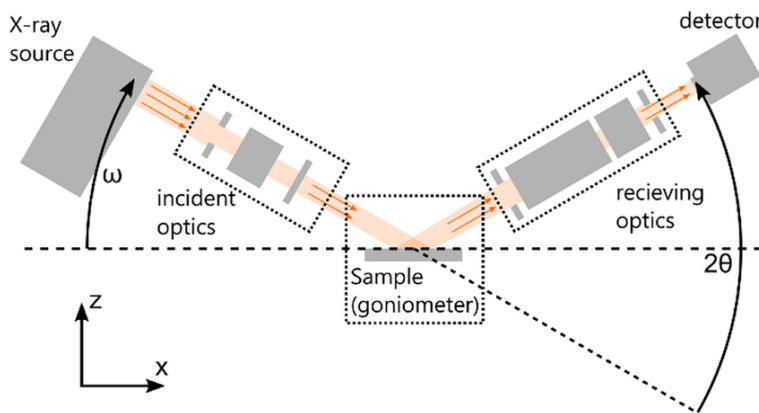


Figura 2.13: Esquema de un difractómetro. El haz de rayos X sale desde la fuente y pasa por la óptica de incidencia (haz primario) hacia la muestra. En la óptica de recepción (haz secundario) llegan los haces difractados hacia el detector [73].

La primera parte es la fuente, la cual consiste en un cátodo de tungsteno que al ser calentado emite electrones acelerados y a una alta energía. Estos electrones chocan contra un ánodo de un metal de alta pureza. El resultado de esto es que los átomos dentro del ánodo son ionizados, se produce una relajación electrónica y se emite una radiación con un espectro bien definido. Esto genera el haz de rayos X que incidirá sobre la muestra, pero primero pasa por la óptica incidente, donde el haz es enfocado hacia la muestra, la cual se encuentra en goniómetro, determinando los ángulos entre la fuente, el detector y la superficie de la muestra. Luego de incidir, los rayos X difractados pasan por la óptica de recepción y son enfocados hacia el detector. Las ópticas de recepción y de incidencia determinan la geometría o configuración del experimento. Hay dos opciones para esto: Bragg-Brentano y haz paralelo

Geometría de Bragg-Brentano

Esta geometría o configuración es ampliamente utilizada para realizar difractogramas de polvos. En nuestro caso, nos sirvió para estudiar la estructura cristalina de materiales bulk que utilizamos como blancos de PLD. Esta geometría se basa en un haz divergente de alta intensidad que incide sobre el material. Como la muestra se encuentra en forma de polvo, se puede pensar a la misma como un conjunto de muchos cristales orientados al azar, de manera de que para todo ángulo vamos a tener algún cristal con

la posibilidad de difractar siguiendo la ley de Bragg. En la figura 2.14 se muestra un esquema de un difractómetro que se encuentra en la configuración de Bragg-Brentano.

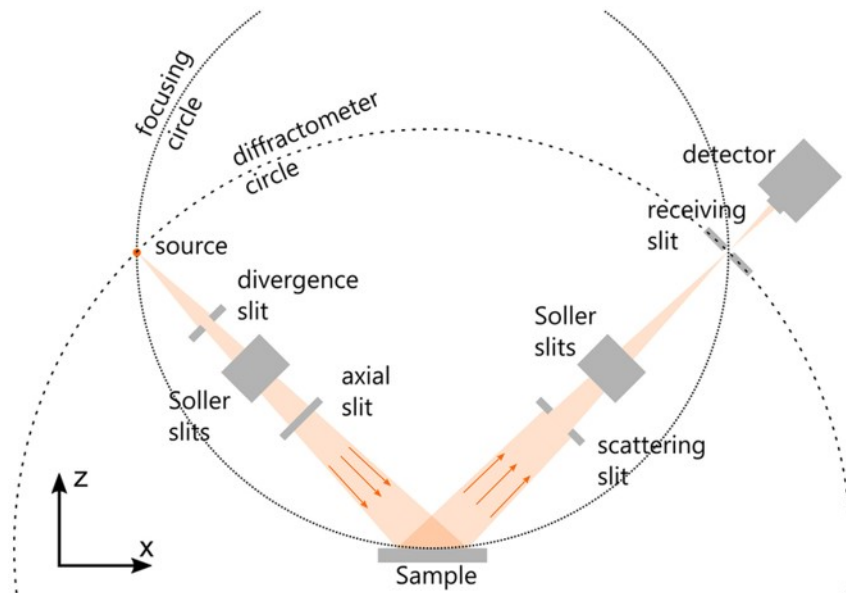


Figura 2.14: Geometría de Bragg-Brentano [73].

La fuente junto a la rendija receptora se mueven en un círculo que se denomina círculo del difractómetro, el cual se centra en la superficie de la muestra. Los rayos X divergentes inciden sobre la muestra en diferentes posiciones. Luego de ser difractados, son enfocados hacia un único punto en la rendija de recepción, para luego llegar al detector. La posición de la fuente, la superficie de la muestra y la rendija de recepción forman otro círculo llamado círculo de enfoque («focusing circle»), que tiene un radio que depende del ángulo de incidencia θ .

A la salida de la fuente, se utiliza una rendija metálica para controlar la divergencia del haz que va a llegar a la muestra. Esta rendija lleva el nombre de rendija de divergencia («divergence slit») y cambiando la apertura de la misma, se puede controlar el área iluminada sobre la muestra. Así mismo, antes de la rendija de recepción se coloca una rendija de dispersión («scattering») para limitar que los rayos X que no fueron difractados lleguen al detector.

Como la geometría de Bragg-Brentano utiliza un haz divergente y requiere que la superficie de la muestra se encuentre en el centro del círculo del difractómetro, esto puede dar lugar a una serie de errores:

- Una mala alineación de la altura de la muestra puede dar lugar a un corrimiento en θ de los picos de difracción. Este corrimiento depende del radio del círculo del difractómetro y es una de las fuentes principales de error.

- Como la muestra no se curva con el radio del círculo de enfoque, no llega a estar del todo bien alineada con la fuente y la rendija de recepción. Este efecto es mayor para ángulos pequeños y puede reducirse usando rendijas de divergencia más pequeñas.
- La zona iluminada en la muestra por el haz divergente depende del ángulo θ . Como los rayos X no son difractados en la superficie, sino que tienen alguna penetración dentro del material, para películas delgadas podemos ver zonas de la muestra que estén totalmente desalineadas con el círculo de enfoque.

Además de esto, la penetración del haz dentro de la muestra, si bien depende del tipo del material, es del orden de los micrones y se puede estimar como:

$$d = \frac{\sin(\theta)}{2\mu} \quad (2.14)$$

Donde μ es el coeficiente absorción lineal de la muestra. Cuando se trabaja con films delgados, nos interesa ver solo algunos *nm* y evitar el sustrato. Para lograr esto, se utiliza otra geometría distinta, la cual se conoce como haz paralelo.

Geometría de haz paralelo

La idea de esta geometría o configuración es que los rayos X lleguen paralelos entre ellos a la muestra. Para esto se puede utilizar una rendija de divergencia de una amplitud muy pequeña o un espejo parabólico o de Gobel. La ventaja del espejo sobre la rendija es que podemos obtener una intensidad mayor. El espejo es una heteroestructura de varias capas, donde se alternan capas de baja densidad con capas de alta densidad. De esta forma, el haz reflejado sale con rayos X paralelos entre sí, como se muestra en la figura 2.15.a . También en la figura 2.15.b se muestra un esquema de la geometría de haz paralelo.

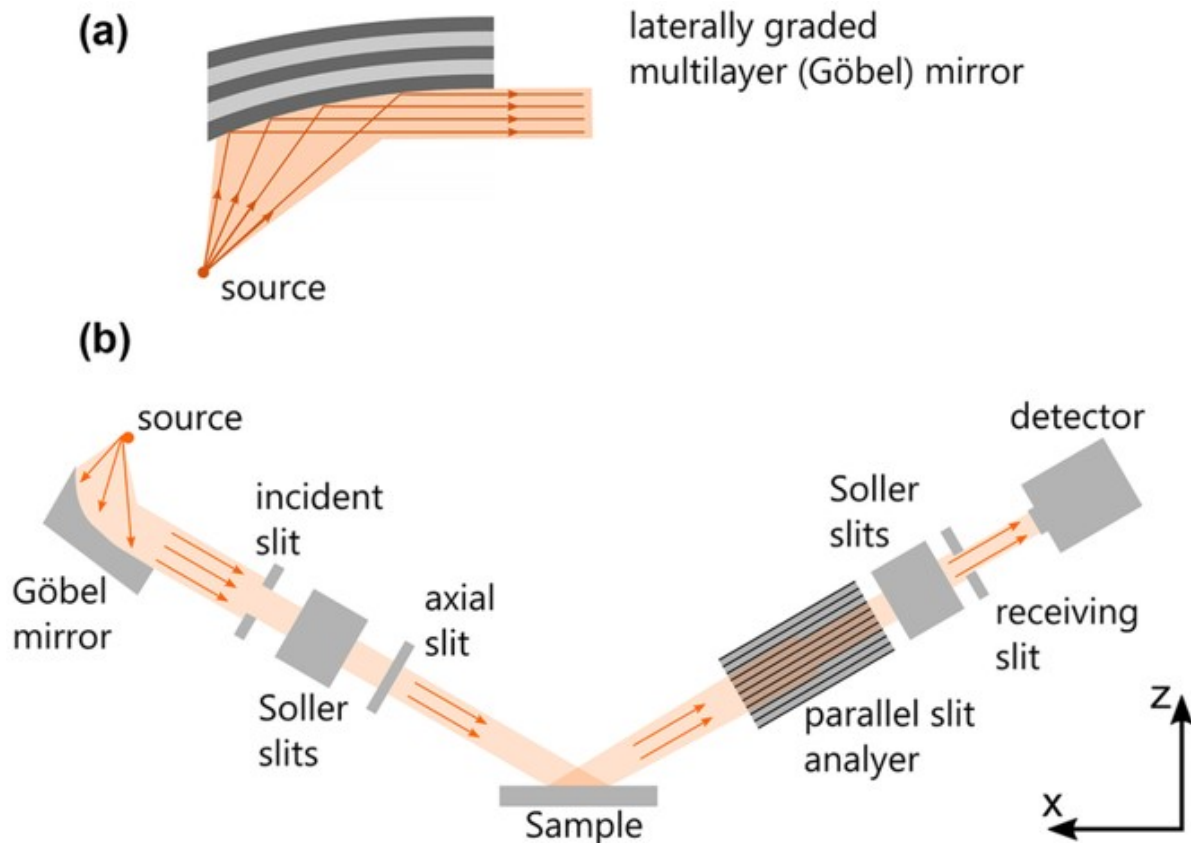


Figura 2.15: (a) Espejo parabólico o de Gobel. Se utiliza para obtener un haz paralelo. (b) Geometría de haz paralelo [73].

Luego de ser emitidos por la fuente, los rayos X son reflejados por el espejo parabólico y se obtiene un haz con los rayos X paralelos entre ellos. Para controlar el tamaño de este haz, se utiliza una serie de rendijas en la zona de la óptica de incidencia. Al incidir de esta forma, nos aseguramos que la incidencia sea de forma paralelo, evitando muchas de las problemáticas que podían aparecer en Bragg-Brentano.

Haciendo uso de la ecuación 2.3.1, uno puede fijar el ángulo incidente para ver solamente la película delgada y no el sustrato. Esto se lo conoce como incidencia rasante y es la forma de obtener la estructura cristalina de films policristalinos mediante un experimento de difracción de rayos X. En general, el ángulo de incidencia fijo ω tiene un valor pequeño entre 1° y 5° , mientras que el detector se mueve en un círculo 2θ . Al ser un film policristalino, los granos se encuentran orientados al azar como en el caso de polvo en Bragg-Brentano.

2.3.2. Reflectometría de rayos X

La técnica de Reflectometría de rayos X consiste en estudiar la interferencia entre las distintas capas en una película delgada. El experimento se realiza para ángulos bajos en configuración de haz paralelo, pero variando el ángulo de incidencia θ . Cuando $\theta < \theta_c$, siendo θ_c el ángulo crítico, tenemos reflexión total interna y el haz incide solo unos nanómetros dentro del material. Para ángulos mayores a θ_c , el haz comienza a penetrar dentro del material y empieza a aparecer un haz reflejado que podemos detectar. Cuando aparece una interfaz entre dos capas de la película delgada, donde la densidad electrónica cambia, aparecerá una interferencia entre los haces reflejados que creará un patrón de oscilación medible que podemos analizar. A partir de estos patrones, podemos calcular el espesor de las capas, la rugosidad o la densidad electrónica. En la figura 2.16 vemos un ejemplo de una Reflectometría para una película delgada.

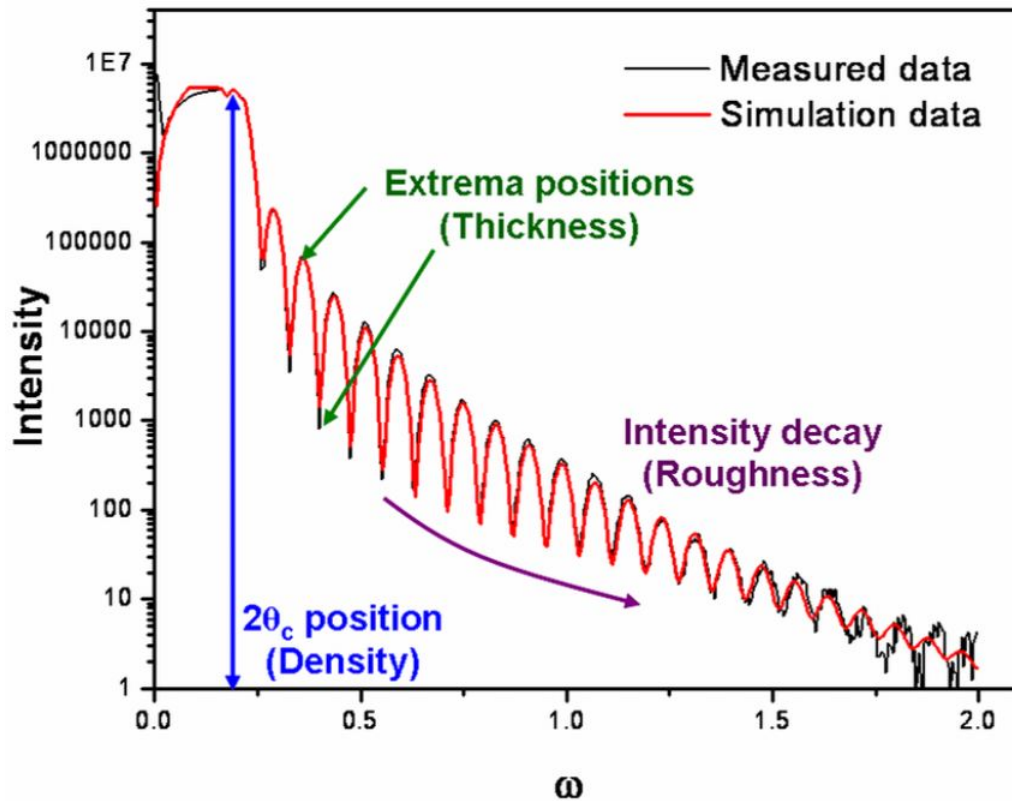


Figura 2.16: Ejemplo de XRR para película delgada. La diferencia de densidades crea un patrón de interferencia llamado oscilaciones de Kiessig. A partir del mismo, se puede obtener la rugosidad, espesor y densidad electrónica de la película delgada [74].

Al principio de la medida se observa un aumento en el número de cuentas reflejadas, hasta llegar a un valor máximo. El ángulo crítico se puede determinar experimental-

mente como el ángulo en el que la intensidad máxima detectada se reduce en un factor 2. Una vez calculado, se puede calcular la densidad electrónica como:

$$\delta = \frac{\theta_c^2}{2} \quad (2.15)$$

Luego del ángulo crítico comienza a aparecer la interferencia, o oscilaciones de Keesig, entre las distintas capas. En la figura 2.16 se pueden ver estas oscilaciones para ángulos $2\theta > 1^\circ$. La amplitud de las mismas es un indicador de la diferencia entre densidades electrónicas. A partir de la distancia entre máximos (o la distancia entre mínimos), podemos calcular el espesor del film como:

$$t \approx \frac{\lambda}{2\Delta\theta_{máximos}} \quad (2.16)$$

Para esta cuenta, se suelen utilizar los máximos para ángulos mayores a $3\theta_c$, zona en la cual la distancia entre máximos permanece uniforme.

2.3.3. SEM

El microscopio electrónico de barrido (o SEM por sus siglas en inglés, scanning electron microscope) es un tipo de microscopio electrónico que escanea un haz de electrones enfocados sobre la superficie del material que queremos estudiar y crea una imagen de esta superficie. Los electrones del haz interactúan con la muestra, produciendo distintas señales que pueden usarse para obtener información sobre la topografía y composición de la superficie.

Para su funcionamiento, se utiliza una fuente o cañón de electrones los cuales salen con una alta energía de entre 0.1 keV a 30 keV . Usualmente se utiliza una fuente térmica para producir estos electrones. El tamaño del haz resultante es muy grande como para generar una imagen nítida por lo que se hace pasar el haz por una serie de lentes electromagnéticas hasta llegar a la muestra. En la figura 2.17 se muestra un diseño del funcionamiento de un SEM. Una vez que los electrones llegan a la muestra, se genera la imagen punto por punto a partir de los electrones que llegan al detector.

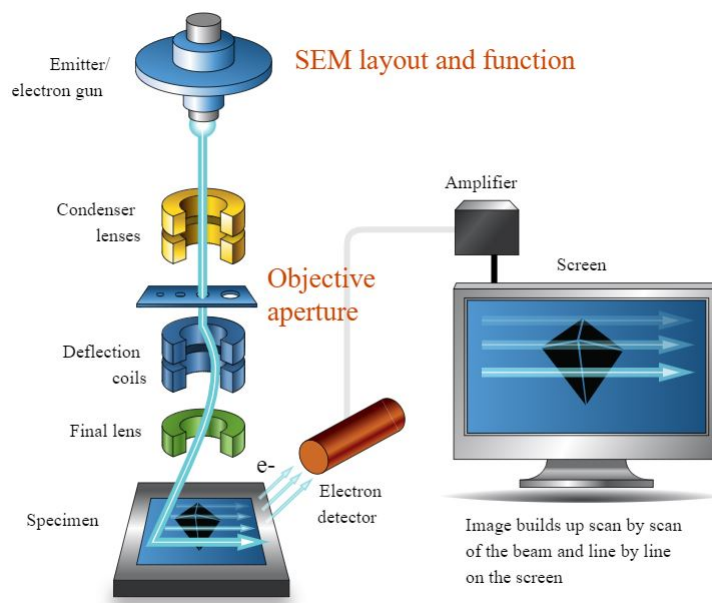


Figura 2.17: Ejemplo del funcionamiento de un SEM. El cañón de electrones emite un haz de electrones que es enfocado sobre la muestra por una serie de lentes electromagnéticas. Luego de interactuar con la misma, los electrones llegan a un detector, donde la señal es amplificada y se reconstruye la imagen de la muestra [75].

Mediante esta técnica se obtienen imágenes de alta resolución de la muestra, pudiendo distinguir la estructura de granos que crece sobre el sustrato. En esta tesis, las imágenes obtenidas por SEM nos permiten comprobar el crecimiento policristalino de los films delgados y realizar la estadística correspondiente para obtener el tamaño de grano promedio (y su dispersión). También, utilizaremos esta técnica para calcular el espesor de los films. Para esto, se coloca las películas de forma paralela al haz incidente (perpendicular a la superficie plana) y se puede observar la interfase entre el sustrato y el film, para de esa manera calcular el espesor crecido.

2.4. Síntesis del blanco para PLD

Si bien en esta tesis se trabajaron con películas delgadas, los blancos utilizados para crecer estas películas fueron sintetizados en el Laboratorio de Química del departamento de Física de la Materia Condensada. El blanco (o «target») de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ fue sintetizada por la Dra. Dafne Goijman, bajo la supervisión de la Dra. Gabriela Leyva, durante su tesis doctoral [76]. El blanco de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ fue sintetizado por mí, bajo la supervisión de la Ing. Cecilia Albornoz. Ambos blancos fueron sintetizados a partir de una reacción sol-gel, mediante la técnica de «liquid mix».

El proceso sol-gel es un proceso químico para la síntesis de materiales, especialmente para óxidos metálicos como son las manganitas. En este método, se disuelven los precursores en un medio acuoso, generando una solución (de ahí viene la parte «sol») y son calentados y agitados hasta conseguir la reacción. De esta forma, se obtiene un sistema de dos fases: una sólida y otra líquida dando lugar a algo similar a un gel. Finalmente, este gel es sometido a diferentes tratamientos térmicos para, por un lado, secarlo, molerlo y tener un material en forma de polvo y por el otro lado, para obtener una estructura cristalina.

Los reactivos utilizados fueron óxido de lantano (La_2O_3), carbonato de calcio ($SrCO_3$) y acetato de manganeso tetrahidratado ($C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$). De cada uno de estos compuestos se obtiene el *La*, *Sr* y *Mn* que necesitamos para formar la molécula de LSMO. Tanto el óxido de lantano como el carbonato de calcio no son solubles en agua, por lo que para disolverlos correctamente se trabajó con una solución acuosa de ácido nítrico. Luego de disolver, se agrega el acetato de manganeso y a continuación agregamos ácido cítrico, el cual al disolverse se une a los cationes evitando que se vuelvan a formar los compuesto originales. Como polimerizante de los citratos, se utilizó etilenglicol el cual produce uniones con los mismos formando cadenas ramificadas. Luego la solución se continúa agitando y se calienta. Todo este proceso se realiza en una campana para evitar los vapores que salen de la solución cuando calentamos y toda la síntesis ocurre a presión atmosférica.

Terminada la reacción, se obtiene un gel el cual se manda a un horno a $100^\circ C$ durante 24 *hs*. En este proceso secamos el gel y se obtiene un material sólido de color marrón listo para moler. Luego de ser convertido en polvo, el material se somete a un nuevo tratamiento térmico donde lo dejamos durante 5 *hs* en un horno a $500^\circ C$. Con este tratamiento térmico, se intenta eliminar la componente orgánica que quedó luego de la reacción y empezar a formar la estructura cristalina que tendrá finalmente el material. Luego de sacarlo del horno, se molió utilizando un mortero y se realizó difracción de rayos X para determinar que la única fase presente sea la de la manganita que estamos sintetizando.

Una vez que estamos seguro que tenemos el material deseado, para llegar a la estructura de la manganita romboédrica se realiza un tratamiento térmico adicional donde se la deja en el horno durante 10 *hs* a una temperatura de $1000^\circ C$. Luego de este tratamiento, se realiza nuevamente una medición de difracción de rayos X donde mediante un refinamiento de Rietveld se comprueba que la estructura cristalina del material es la correcta. El paso final para tener el blanco listo para PLD es comprimirlo en una pastilla. Para el caso de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, se obtuvieron dos pastillas de 18 *mm* de

diámetro, 4 *mm* espesor de y una masa de 1.7 *g* aproximadamente cada una.

Capítulo 3

Estudio del Efecto Magnetocalórico en películas delgadas de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

La principal aplicación del efecto magnetocalórico (EMC) es la de poder enfriar un sistema mediante el uso de un campo magnético externo. En términos históricos, siempre se pensó a este efecto como un gran candidato para reemplazar los sistemas de refrigeración que se utilizan en la vida moderna, como pueden ser las heladeras o aires acondicionados que utilizamos en nuestra vida cotidiana. El paso de una tecnología a la otra viene acompañado de grandes ventajas como son la mejora en la eficiencia, el uso de materiales menos nocivos para el medio ambiente y la eliminación de muchas partes móviles, las cuales son reemplazadas por la acción de prender/apagar un campo magnético. Desde el descubrimiento del EMC a temperatura ambiente en 1997 [9], la búsqueda de materiales se centró en este posible cambio tecnológico y para eso los materiales estudiados para este fin fueron materiales bulk (macroscópicos).

Por otro lado, desde ese momento y en forma paralela, el desarrollo de micro y nanodispositivos continuó evolucionando, dando lugar a sistemas cada vez más complejos y pequeños. En este aspecto, los materiales bulk no resultan ser una alternativa viable para enfriar estos dispositivos, por lo que se necesitó otra forma de incorporar los materiales magnetocalóricos a estos sistemas. Una de esas formas es a través de películas delgadas, como las que estudiaremos en este capítulo. En nuestro caso, estas películas o films son crecidas por la técnica de PLD y tienen espesores del orden de 100 nm.

En este capítulo se estudiaron las propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de películas delgadas de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) sobre distintos sustratos. Trabajamos con dos concentraciones distintas de Sr ($x = 0.12$ y $x = 0.25$) y los resultados fueron comparados con los obtenidos para el caso bulk. Para cerrar el capítulo, discutiremos como afecta al EMC la oxigenación de las películas delgadas y el espesor

depositado.

La elección de los sustratos con los cuales trabajamos responde a la forma de crecimiento de la película y sus aplicaciones dentro del campo de los microdispositivos. El primero de ellos es un sustrato comercial de silicio con una capa de SiO_2 amorfo de $1 \mu m$. La importancia de este sustrato radica en su amplio uso dentro de la micro y nanotecnología, junto al gran desarrollo de MEMS sobre silicio. Luego trabajamos con sustratos de silicio platinizado, con la misma conformación que el caso anterior, pero con una capa de platino que se utiliza normalmente como electrodo. Para ambos sustratos el crecimiento esperado es del tipo policristalino. Finalmente, para obtener una película epitaxial, se trabajó con sustratos de $SrTiO_3$ (STO).

3.1. EMC en películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$

Comenzamos estudiando el caso de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ (LSMO12), que es una manganita de la familia de LSMO que tiene la particularidad de presentar el EMC a temperatura ambiente y con la cual el grupo de trabajo tenía experiencia previa en este sistema [76], por lo que resulta ser un buen punto de partida para comenzar nuestro estudio. Se crecieron películas delgadas por la técnica de PLD sobre sustratos de SiO_2 , silicio platinizado(*Pt*) y STO. Los films fueron depositados a una presión de 0.1 mbar de O_2 y a una temperatura de $850^\circ C$, en el caso de los sustratos de SiO_2 y silicio platinizado para poder obtener un crecimiento policristalino, y de $650^\circ C$ para STO. Luego del depósito, se dejó enfriar las películas dentro de la cámara del PLD a una presión de 100 mbar de O_2 hasta llegar a temperatura ambiente.

3.1.1. Caracterización estructural y morfológica

Luego del depósito por PLD, lo primero que hicimos es caracterizar estructuralmente las muestras. De esta forma, nos aseguramos de que lo que creció es lo que esperábamos y no hay fases adicionales. Esto se realiza mediante difracción de rayos X para poder determinar la estructura cristalina. De la misma forma, también lo hacemos con el blanco o target que utilizamos en el depósito, lo que permite asegurarnos de que tenemos la estequiometría correcta y conocer su estructura para poder compararla con los films. En la figura 3.1 se muestra el difractograma obtenido para el bulk de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. Como se trata de una muestra polvo, se utilizó la geometría de Bragg-Brentano para obtener este difractograma.

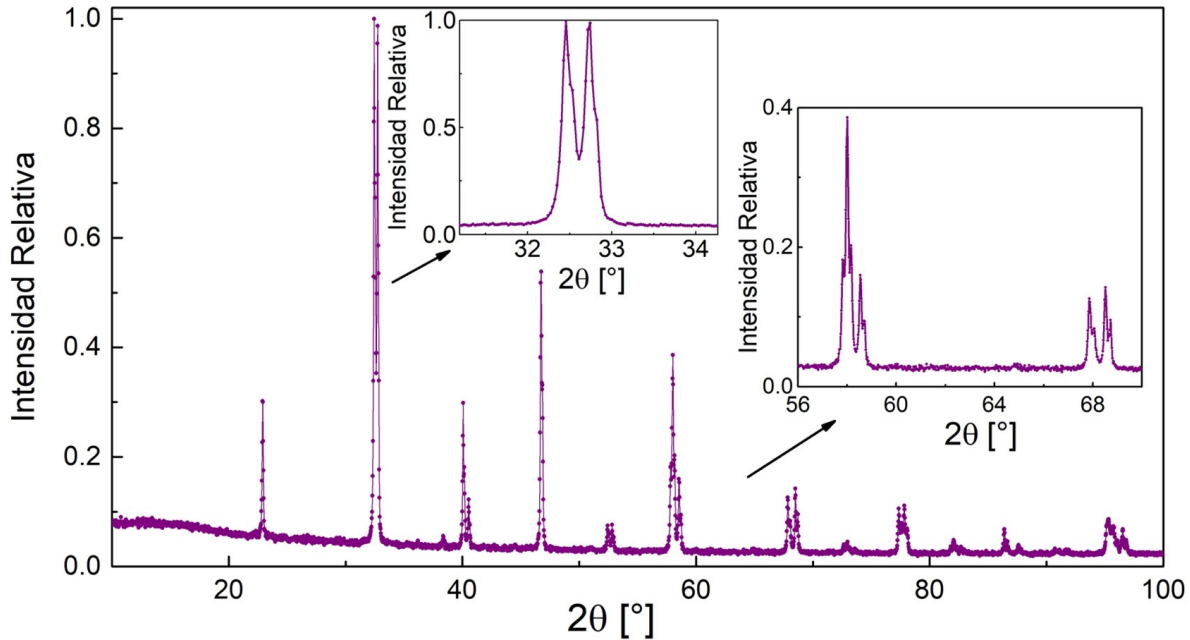


Figura 3.1: Difractograma para el bulk de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. La estructura obtenida es romboédrica $R-3c$. Los inset de la figura corresponden a zonas ampliadas del difractograma y se puede ver el desdoblamiento de los picos de difracción.

Mediante un refinamiento de Rietveld de los datos obtenidos por difracción de rayos X, obtuvimos una estructura romboédrica $R-3c$, con parámetros de red $a = b = 5.52\text{\AA}$ y $c = 13.36\text{\AA}$. Si volvemos a ver el diagrama de fase del LSMO (figura 1.5) y nos situamos en zona correspondiente a $x = 0.12$, vamos a ver que la manganita reportada no solo tiene una estructura distinta a la obtenida, sino también sus propiedades magnéticas y eléctricas son distintas al caso de nuestra muestra bulk. El motivo de este cambio radica en la presión de síntesis del material. Jonker y van Santen [77] por un lado, y Wold y Arnott [78] mostraron que para concentraciones similares de Sr en manganitas de LSMO, la temperatura y la presión de oxígeno durante la síntesis pueden ser utilizadas para controlar el cociente $\frac{Mn^{+4}}{Mn^{+3}}$. Las síntesis realizadas a temperaturas altas (mayores a $1350^\circ C$) o en atmósferas reductoras dan lugar a muestras con un porcentaje pequeño de Mn^{+4} , mientras que para temperaturas cercanas a $1100^\circ C$ y/o síntesis realizadas en atmósferas oxidantes dan lugar a mayores concentraciones de Mn^{+4} . Mitchell et al [79] estudiaron sistemas de LSMO con concentraciones de Sr desde $x = 0$ hasta $x = 0.225$ para distintas presiones de O_2 utilizadas durante la síntesis y encontraron que para el sistema $La_{0.825}Sr_{0.125}MnO_3$ existen dos estructuras cristalinas estables diferentes, según cual fue la presión de síntesis. A partir de estos resultados, los autores construyeron un diagrama de fase para las distintas estructuras obtenidas en función de la presión de

síntesis $P(O_2)$ y la concentración de estroncio x . En la figura 3.2 se muestra el diagrama de fase extraído del trabajo de Mitchell.

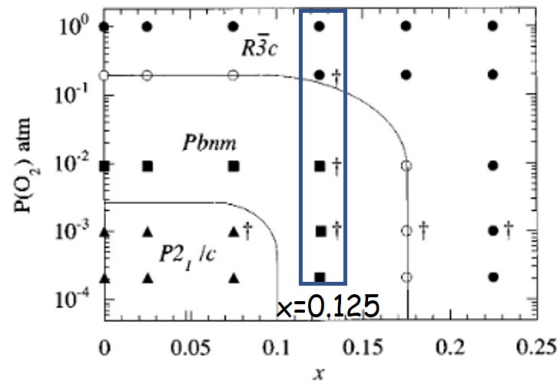


Figura 3.2: Diagrama de fase estructural para manganitas LSMO con $0 \leq x \leq 0.225$ en función de la presión de síntesis y la concentración de estroncio x . La estructura romboédrica $R - 3c$ esta representada por \bullet , la estructura ortorrómbica $Pbnm$ por \blacksquare , monoclinica $P2_1/c$ por \blacktriangle . Con \circ se representan las muestras que presentan estructuras mixtas R-O. [79]

En este gráfico nos interesa la zona encuadrada, correspondiente a $x = 0.125$, que es un caso muy cercano al que trabajamos en esta tesis. Para presiones de síntesis menores a 0.195 atm se obtiene una estructura ortorrómbica $Pbnm$, que se corresponde con la estructura que aparece en el diagrama de fase de la figura 1.5. En cambio para presiones mayores, la estructura es la romboédrica $R - 3c$ como obtuvimos en nuestro caso. La diferencia entre las estructuras para una misma estequiometría es crítica para las propiedades del material. En particular las temperaturas de Curie (T_c) son distintas: para el caso romboédrico tenemos una $T_c = 290 \text{ K}$ (prácticamente temperatura ambiente), mientras que el caso ortorrómbico, según el diagrama de fase de la figura 1.5 tiene una T_c mucho más lejana a ambiente en 175 K . Las propiedades eléctricas también cambian, siendo aislante el caso ortorrómbico y metálico para el caso romboédrico.

Pasando a las películas delgadas, podemos separarlas en las que presentan un crecimiento policristalino y las que crecidas de forma epitaxial. Dentro del primer grupo se encuentran las películas de LSMO12 crecidas sobre dióxido de silicio amorfo (SiO_2) y silicio platinizado. Como tenemos la capa amorfa de dióxido de silicio (y en el caso del platinizado una capa policristalina platino), el LSMO12 depositado no tiene una estructura que copiar y por lo que el crecimiento epitaxial queda totalmente descartado. Según lo descrito en la sección 2.1.4, se pueden extender las relaciones de Nori [61] para el crecimiento de películas de LSMO sobre silicio con morfología densa, llegamos a la relación para el caso de $T = 850^\circ C$.

$$P.D^3 = 8.1586 \text{ mbar.cm}^3 \text{ para } T = 850^\circ C \quad (3.1)$$

Esto nos da una distancia óptima de $D_{\text{óptima}} = 4.33 \text{ cm}$ entre el blanco de LSMO y el sustrato para nuestro caso, donde $P_{\text{depósito}} = 0.1 \text{ mbar}$.

Para poder obtener la estructura de las películas policristalinas, la difracción de rayos X se realiza en la configuración de haz paralelo y con incidencia rasante. De esta forma se obtiene un difractograma donde se pueden comparar los picos obtenidos con los de la muestra bulk. En nuestro caso, el ángulo de incidencia fue $\omega = 1^\circ$. En la figura 3.3 se muestran los resultados de las mediciones para las películas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ policristalinas.

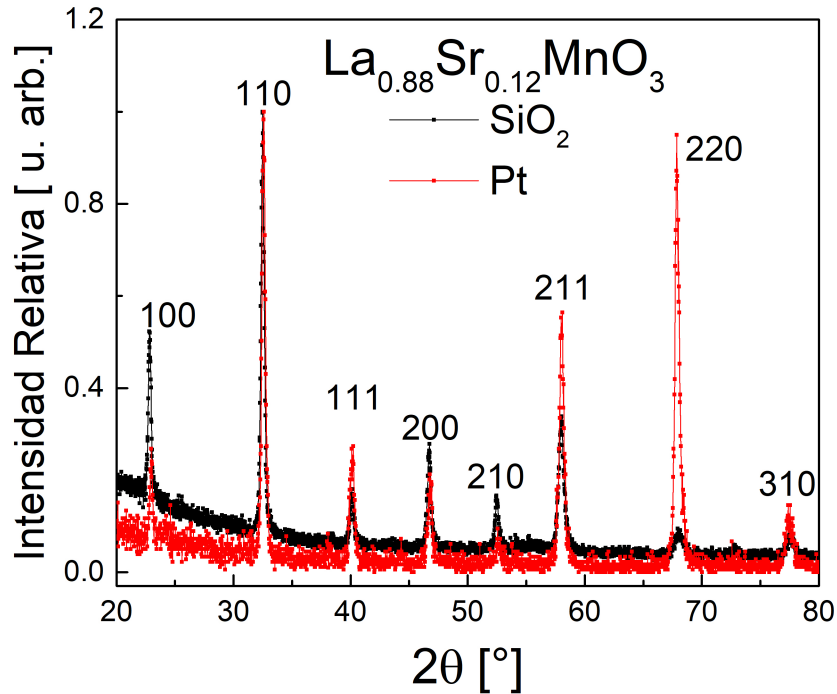


Figura 3.3: Difractograma (incidencia rasante) para las películas policristalinas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ sobre sustrato de SiO_2 y Pt . La estructura cristalina se puede indexar como una pseudocúbica con parámetro de red $a = (3.88 \pm 0.01) \text{ \AA}$.

Los picos de difracción de ambas películas coinciden, por lo que la estructura cristalina de ambas es la misma. Indexando los picos, se obtuvo una estructura cristalina pseudocúbica con parámetro de red $a = (3.88 \pm 0.01) \text{ \AA}$, que es el valor esperado para la estructura perovskita de esta manganita y está relacionada con la distancia de la unión $Mn - O - Mn$.

Comparando los difractogramas obtenidos para los films con el bulk, vemos que no se observan picos extra, garantizando la presencia de una única fase. En la figura 3.4 se muestra con más detalle esta comparación para los picos principales y vemos dos diferencias importantes. Por un lado, donde para el film tenemos un único pico, para el bulk hay dos o más de ellos. Por el otro lado, el ancho de los picos es distinto, siendo mayor en el film que en el bulk. Como el ancho del pico está inversamente relacionado con el tamaño de cristalita (y por ende el tamaño de grano), en las películas delgadas tenemos un tamaño de grano menor que en el bulk. Esta disminución induce diferentes distorsiones de la estructura cristalina de los granos, de forma de que en cada uno tenemos distintas estructuras. Lo que vemos en XRD es un promedio de estas distorsiones como un único pico ancho. Es por este motivo, decimos que las películas delgadas presentan una estructura pseudocúbica (y no cúbica) a pesar de la presencia de un único pico no desdoblado.

Comparando los difractogramas obtenidos con el caso bulk, vemos que no se observan picos extra, garantizando la presencia de una única fase. Sin embargo, si nos paramos en cualquiera de los picos indexados en los films, vemos que en el caso bulk aparecen dos ó mas picos. Por lo que al pasar de bulk a film, los picos de la estructura $R - 3c$ que se encontraban desdoblados, se superponen en un solo pico dando una estructura que parece ser cúbica. También existe una segunda diferencia que se puede apreciar al comparar los difractogramas y es en el ancho de los picos, como se puede ver en detalle en la figura 3.4. Este cambio está relacionado con un cambio en el tamaño de cristalita, y por ende en el tamaño de grano. Picos anchos representan tamaños de cristalita pequeños. Por lo que en los films, tenemos un tamaño de cristalita (y por ende de grano) menor que en el bulk. Esto genera un distintas distorsiones de la estructura cristalina tiene una deformación distinta, pero que en el promedio que nos muestra el difractograma no podemos ver como una estructura romboédrica. Por esto es que la llamamos pseudocúbica.

Esto nos muestra que los granos juegan un rol importante en las propiedades de las películas, por lo que resulta importante complementar la caracterización estructural con una caracterización morfológica de las muestras. Para estudiar el tamaño de grano y además comprobar el crecimiento policristalino, se observaron las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la figura 3.5 se muestra una imagen de SEM de la superficie de la película de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecida sobre SiO_2 .

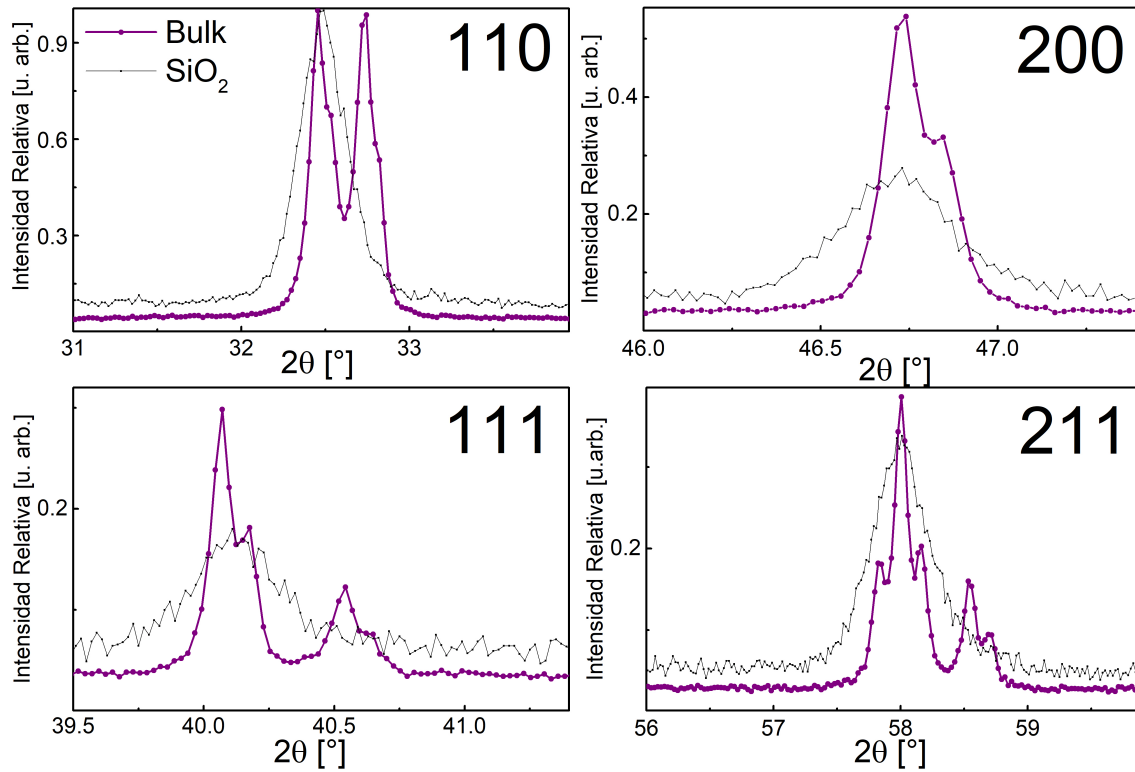


Figura 3.4: Comparación entre los picos de difracción de la película policristalina de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecida sobre SiO_2 y el bulk. Los picos de la pseudocúbica del film se desdoblan dando la estructura romboédrica del bulk.

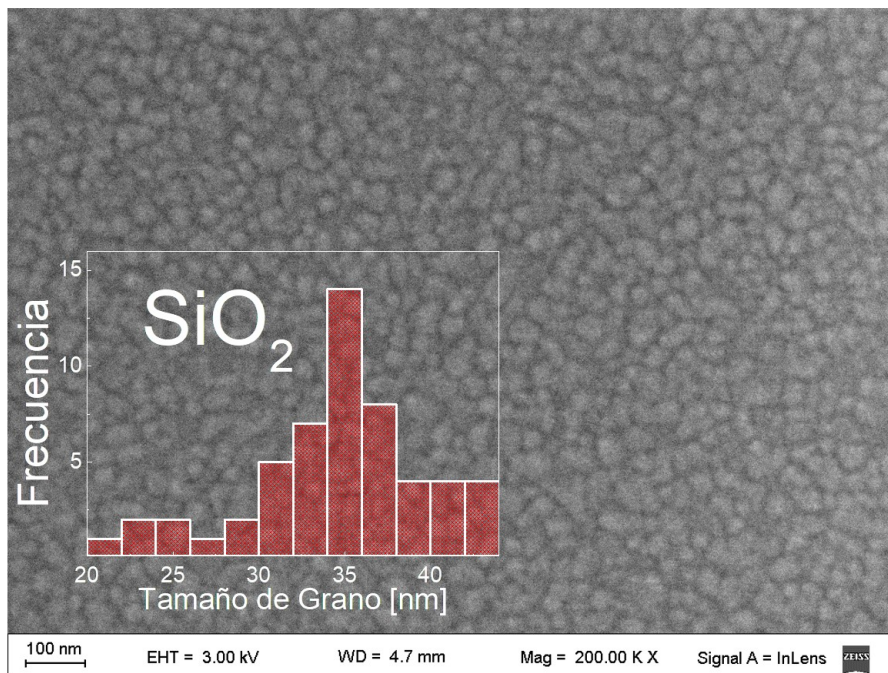


Figura 3.5: Vista superior del film de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ sobre SiO_2 . Se observa que el crecimiento fue policristalino, como se esperaba. El tamaño de grano calculado para esta película es de $(36 \pm 5) \text{ nm}$.

Mediante imágenes de SEM de la superficie de las películas delgadas, podemos comprobar que el crecimiento es del tipo policristalino. En la figura 3.5 vemos granos de tamaño pequeño distribuidos a lo largo de toda la superficie del film. Midiendo cada grano y haciendo estadística, podemos hallar la distribución del tamaño de grano de los mismos y de esta forma obtener un valor de tamaño de grano promedio que nos servirá como referencia para comparar con otras películas delgadas y con el bulk. En el inset de la figura 3.5 se muestra la distribución de granos para la película delgada de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecida sobre el sustrato de SiO_2 y vemos una distribución que se puede aproximar por una Gaussiana. Para esta película se obtuvo un tamaño de grano promedio de $(36 \pm 5) nm$, donde el valor que le asignamos al error es la desviación estándar (en lugar del error estándar). Este tamaño de grano es mucho menor que el del caso bulk ($< 200 nm$), y veremos más adelante que la diferencia entre los tamaños de grano juega un rol fundamental en las propiedades magnéticas de las muestras.

Distinto es el caso cuando crecemos LSMO en sustratos de STO. En este caso el parámetro de red del sustrato en la dirección 100 y el de la manganita son similares y con las condiciones de depósito adecuadas se puede llegar a un crecimiento epitaxial. Para estudiar la estructura cristalina de la película de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecida sobre el sustrato de STO se realizó un experimento de difracción de rayos X en configuración de haz paralelo, pero a diferencia de incidencia rasante, la medición es en $\theta - 2\theta$. En la figura 3.6 se muestran los resultados obtenidos para este caso.

El sustrato de STO tiene una orientación en la dirección 100, por lo que en el difractograma vemos solo los picos correspondiente a esta orientación con una intensidad alta. Como la manganita crece con un parámetro de red copiando al del STO ($a_{STO} = 3.90 \text{ \AA}$), el pico correspondiente al LSMO12 tiene que estar cerca del pico del STO. En el inset de la figura 3.6 se muestra el pico de mayor intensidad del STO, el que corresponde a la reflexión 200. Lo que se observa son dos picos desdoblados, siendo el primero el que corresponde a la componente del haz de rayos X K_{α_1} ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) y el segundo corresponde a la componente K_{α_2} ($\lambda = 1.54443 \text{ \AA}$). Este último se superpone con el pico que corresponde al LSMO12. Esto nos permite decir que si bien no vemos directamente el pico, se encuentra dentro del intervalo de 2θ que va desde 46.53° a 46.67° . Calculando el parámetro de red con estos valores se llega a un valor para la manganita de $a_{LSMO} = (3.89 \pm 0.01) \text{ \AA}$, el cual si se compara con el valor obtenido para las muestras policristalinas (3.88 \AA), tenemos que se encuentra tensionado. Para confirmar que el crecimiento es epitaxial, una técnica muy útil es RHEED. En la figura 3.7 se compara las imágenes de RHEED obtenidas para el sustrato de STO antes del depósito y para la película de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecida sobre él.

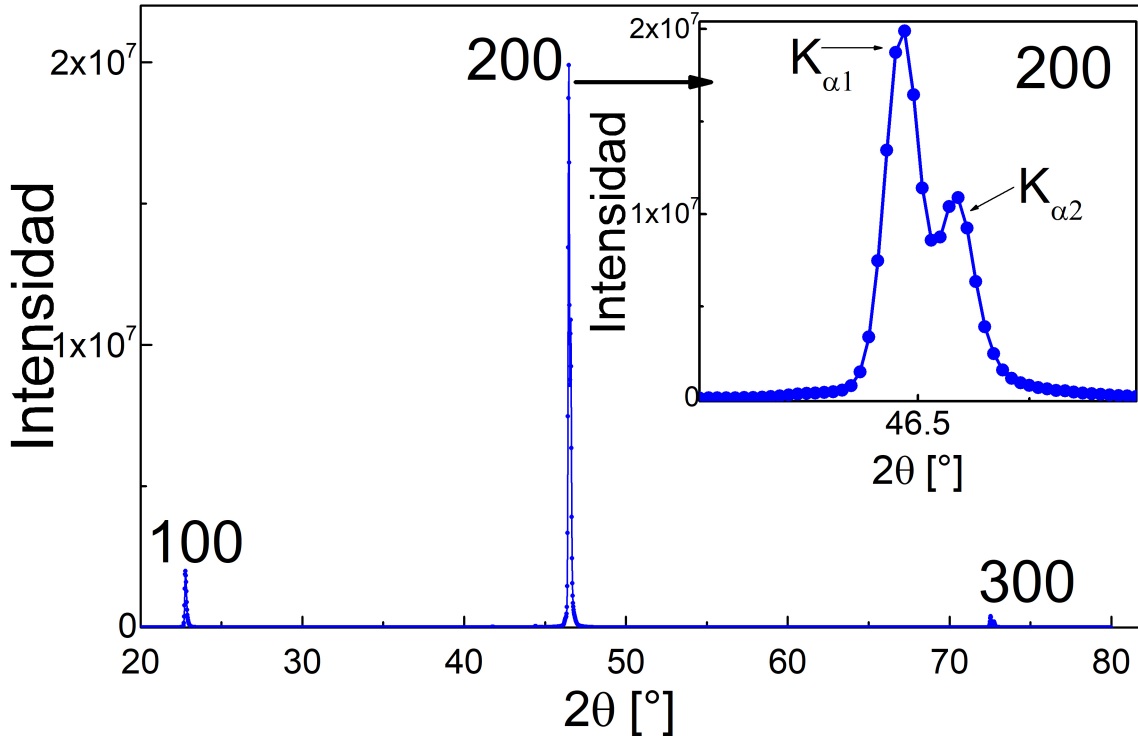


Figura 3.6: Difractograma para la película de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecida sobre el sustrato de $SrTiO_3$ (STO). Se observan los picos principales del STO, pero la manganita es tapada por la componente $K_{\alpha 2}$ de los rayos X.

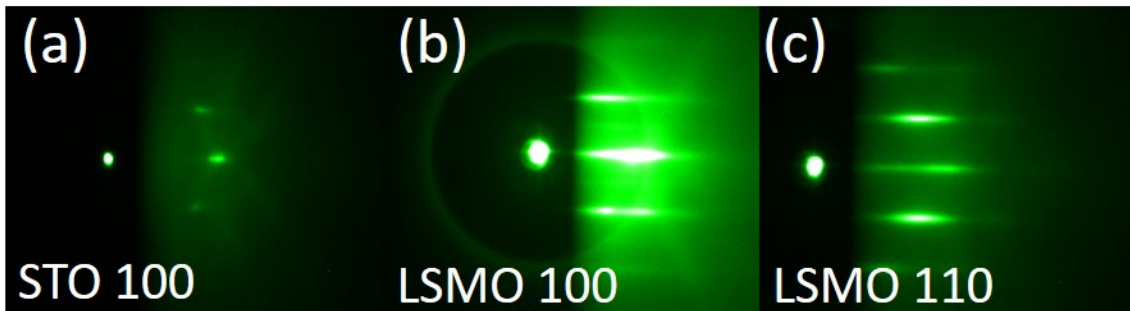


Figura 3.7: Imágenes de RHEED obtenidas para (a) reflexión 100 del sustrato de STO previo al depósito. y las reflexiones (b) 100 y (c) 110 del LSMO12 crecido epitaxialmente sobre el STO.

Para películas delgadas de LSMO, tenemos una tasa de crecimiento de $20 \text{ nm}/\text{min}$ y nos permite estimar el espesor que obtendremos para el film en función del tiempo de depósito. Para confirmar estos espesores de las películas delgadas, se obtuvieron a partir de mediciones de reflectometría y del patrón de interferencia observado. En la figura

3.8 se muestran los resultados obtenidos para las tres películas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre los diferentes sustratos.

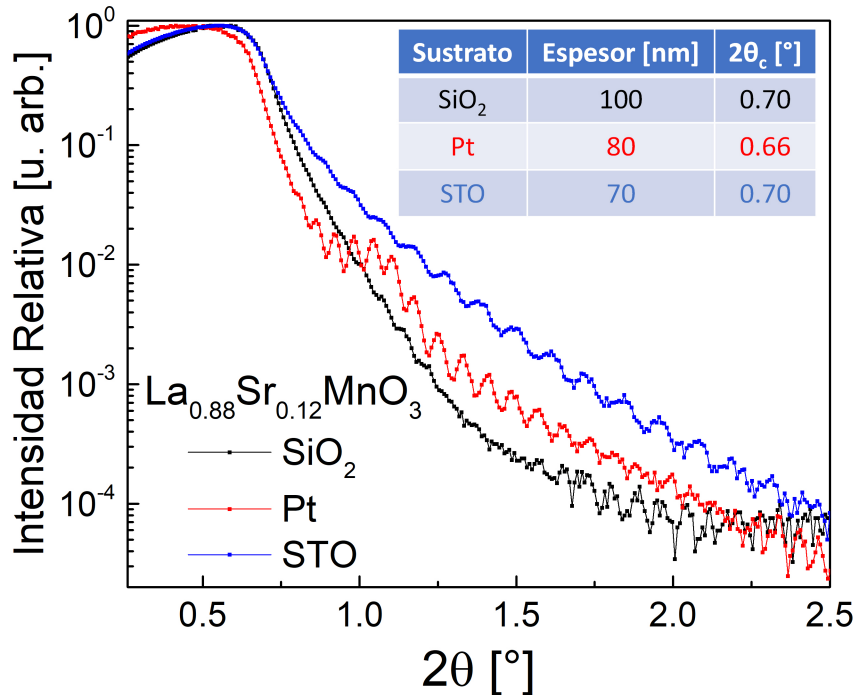


Figura 3.8: Reflectometrías para las películas delgadas $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre los distintos sustratos. Estas medidas sirvieron para obtener los espesores de los films.

Las reflectometrías realizadas nos permitieron obtener los espesores de los films. Para la película de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ sobre el sustrato de SiO_2 se tiene un espesor de 100 nm , mientras que para la película crecida sobre silicio platinizado se obtuvo un espesor de 80 nm . En el caso epitaxial, por reflectometría se obtuvo 70 nm de espesor. Los ángulos críticos para los tres films son comparables, siendo esto una medida de la densidad electrónica. Las películas crecidas sobre SiO_2 y STO tienen el mismo ángulo crítico ($2\theta_c = 0.7^\circ$) mientras que para la película crecida sobre Pt se obtuvo $2\theta_c = 0.66^\circ$. Esta película es la única de las tres que tiene debajo una capa de un espesor similar (80 nm de LSMO12 sobre 100 nm de Pt) y eso da un patrón como el que vemos en la figura 3.8 en donde se ve como interfieren la capa de LSMO12, la de platino y el dióxido de silicio. Aparecen dos zonas, primero la que corresponde a las dos primeras capas (LSMO12 y Pt) que se ve entre $2\theta = 0.8^\circ$ y $2\theta = 1.15^\circ$, y luego ya las tres capas juntas.

De las tres películas, la crecida sobre SiO_2 tiene un decaimiento más rápido que

las otras, lo que quiere decir que su rugosidad es mayor. El caso contrario es el de la película epitaxial la cual es la menos rugosa de las tres. Comparando la amplitud de las oscilaciones de Kiessig, para el caso del SiO_2 , solo se ven oscilaciones para $2\theta > 1.5^\circ$ al tener una capa amorfa debajo, mientras que las oscilaciones son amplias para el caso del silicio platinizado y el STO.

3.1.2. Caracterización Magnética

Tanto las películas delgadas crecidas sobre los diferentes sustratos, como la muestra bulk fueron caracterizadas magnéticamente utilizando el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) descrito en la sección 2.2. Para poder caracterizar el EMC, lo primero que nos interesa es conocer cual es la temperatura de Curie (T_c) del material, por lo que realizamos una medición de magnetización en función de la temperatura con un campo magnético aplicado. Esto nos permite conocer como es el comportamiento magnético de las muestras (y del bulk) dentro del rango de temperatura que trabajamos. En la figura 3.9 se muestra la magnetización en función de la temperatura para los tres films y el bulk de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ con un campo magnético externo de 5000 *Oe* paralelo a la superficie.

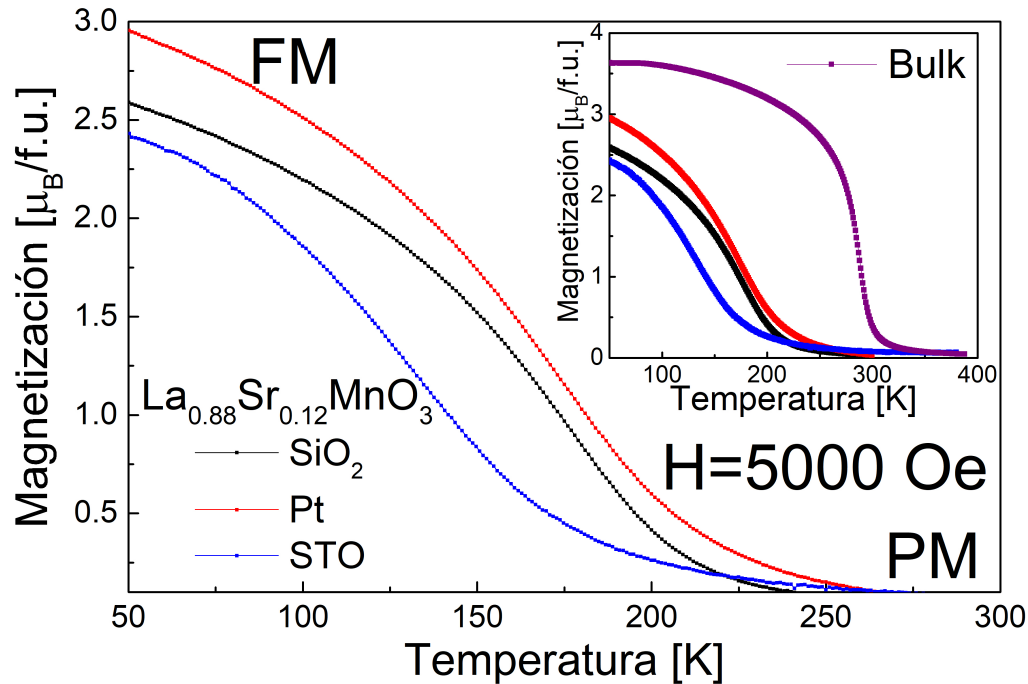


Figura 3.9: Magnetización en función de la temperatura con $H = 5000$ Oe para las tres películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre distintos sustratos. Inset: Magnetización en función de la temperatura con $H = 5000$ Oe para las tres películas delgadas y para la muestra bulk de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$.

Las mediciones de la figura 3.9 fueron realizadas enfriando las muestras desde una temperatura en la cual los films se encuentran en un estado paramagnético (PM). A esa temperatura, antes de comenzar la medición se aplica el campo magnético externo que permanecerá aplicado durante toda la medición. Esta clase de medidas se las conoce como «field-cooled cooling» (FCC) en donde se enfría la muestra con un campo magnético aplicado.

Las tres películas pasan de un estado PM a uno FM (ferromagnético) a una temperatura dada que se conoce como la temperatura crítica o de Curie (T_c). Formalmente se define la T_c como la temperatura donde se produce el máximo cambio en la derivada de la magnetización respecto a la temperatura. Las tres películas se encuentran en un estado PM a temperaturas altas y a medida que vamos enfriando su magnetización va aumentando. Esto se puede pensar de forma microscópica como los espines magnéticos dentro de la muestra comienzan a alinearse en la dirección del campo magnético aplicado, a medida que el sistema es enfriado. En esta visualización, el momento (o la temperatura) en donde mayor cantidad de espines se alinean con el campo magnético es en la T_c y para ese momento tenemos un sistema en un estado FM. Es en este momento que tenemos el máximo cambio de entropía magnética. A bajas temperaturas ya

tenemos la mayor parte (o todo en algunos casos) del material en un estado FM y la magnetización es la máxima. Comparando la magnetización obtenida para los diferentes sustratos, vemos que el sustrato de *Pt* presenta la mayor magnetización de los tres. En cambio, la muestra epitaxial crecida sobre STO, presenta la menor magnetización. Comparando las tres películas delgadas con el bulk (inset de la figura 3.9), tenemos una diferencia importante en la magnetización a 50 K, donde para el caso bulk este valor es mayor al de los films. Podemos ver que las magnetizaciones a 50 K presentan un valor menor que la magnetización de saturación teórica, la cual es $3.88 \mu_B/f.u.$. Esta diferencia viene principalmente por la presencia de una capa muerta magnética [80] en el borde de grano para las muestras policristalinas. Esta capa muerta se caracteriza por la falta del oxígeno mediador entre dos manganesos distintos, desapareciendo en esa zona del grano la interacción de doble intercambio entre Mn^{+3} y Mn^{+4} que daba lugar al ferromagnetismo. En cambio, a falta de un oxígeno mediador, se tiene una interacción entre dos Mn^{+2} que es una interacción del tipo AFM, dando lugar a regiones que se encuentran en un estado magnético frustrado, que no responden al campo magnético externo y es más difícil alinear los espines de estas regiones con el campo externo. [40, 81].

Para visualizar mejor esto, pensemos en un grano como si fuera una esfera de radio R . El tamaño de grano que vemos en las imágenes SEM sería el diámetro de esta esfera. Si todo el grano esta compuesto por espines que se ven mediante la interacción de doble intercambio, y por lo tanto son FM. En este caso el volumen ferromagnético de la esfera coincide con su volumen total $\frac{4}{3}\pi R^3$ y la magnetización total que mediaríamos cuando todos los espines sean paralelos al campo magnético es la teórica $M_{teo.} = 3.88 \mu_B/f.u.$. De la misma forma, podemos pensar a la esfera rodeada por un casquete de espesor Δr que representa a la capa muerta y por lo tanto no contribuye al volumen ferromagnético. De esta forma el volumen FM que tenemos ahora es $\frac{4}{3}\pi(R - \Delta r)^3$ y la magnetización es la medida experimentalmente M_{exp} . Como la magnetización es proporcional al volumen ferromagnético, llegamos a la relación:

$$\frac{M_{exp}}{M_{teo}} = \left(\frac{R - \Delta r}{R} \right)^3 \quad (3.2)$$

De esta ecuación podemos despejar el espesor del casquete que representa la capa muerta magnética de nuestras muestras.

$$\Delta r = \left(1 - \sqrt[3]{\frac{M_{exp}}{M_{teo}}} \right) R \quad (3.3)$$

Esto nos permite estimar un espesor de capa muerta de $\sim 2 \text{ nm}$ para la película policristalina crecida sobre el sustrato de SiO_2 y Pt . Si bien en estas cuentas, las aproximaciones tomadas son bruscas (el grano está lejos de ser una esfera regular, ni todos los granos tienen la misma capa muerta), nos dan una idea de la magnitud de la capa muerta que tenemos en los granos de las películas crecidas. Para sistemas de manganitas similares [81, 82, 83], se obtuvieron valores de capa muerta equivalentes a los nuestros.

Esta capa muerta también aparece en la película epitaxial de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. La diferencia es que no tenemos granos en este film y la capa muerta se ubica en la interfase con el sustrato [84, 85]. Mottaghi encontró que para películas epitaxiales de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ existe una capa muerta de 1.4 nm de espesor. Sin embargo, esto no explica la baja magnetización obtenida a 50 K , sino que en este tipo de películas delgadas la presión de depósito juega un rol fundamental. En particular, en el trabajo de Kumari et al [86] se estudian las propiedades magnéticas de películas delgadas de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ crecidas sobre sustratos de STO a diferentes presiones de depósito. Los autores encontraron que la magnetización de saturación es distinta para las diferentes presiones con las que se crecieron las películas delgadas y existe una presión óptima de depósito en la cual el crecimiento es epitaxial y la magnetización máxima es cercana a la teórica. Para $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, se encontró que esta presión óptima es de 0.2 mbar .

La otra diferencia importante entre las curvas obtenidas para los films y el bulk, es donde empieza a aumentar la magnetización. Como se ve en el inset de la figura 3.9, para el bulk los espines comienzan a alinearse con el campo magnético a una temperatura mayor que en las películas delgadas. Para poder ver esto mejor, y encontrar la temperatura de Curie de cada muestra, en la figura 3.10 se muestra la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura a campo magnético constante.

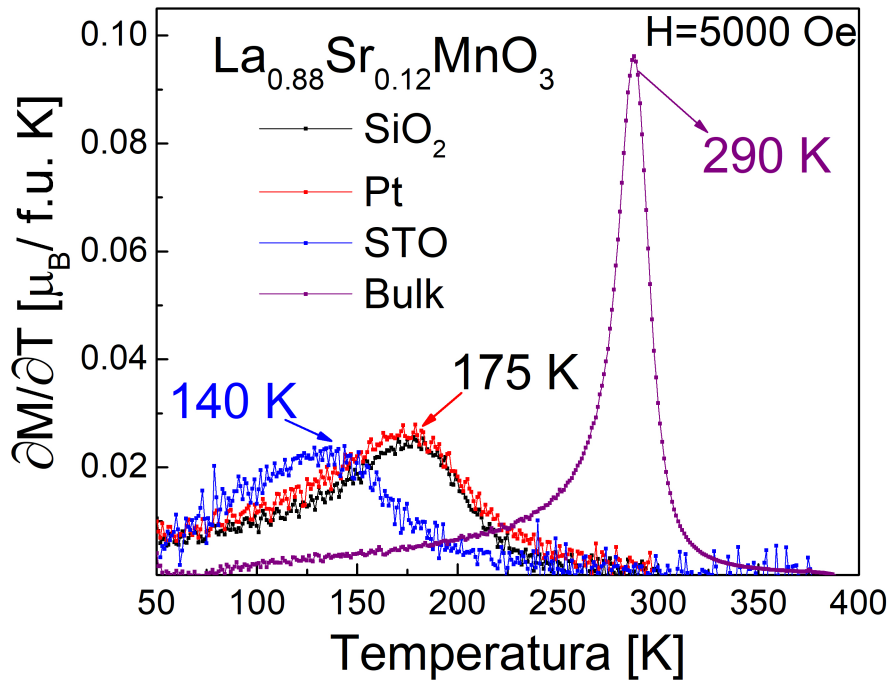


Figura 3.10: Derivada de la magnetización con respecto a la temperatura para las tres películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y el bulk. El máximo en la derivada coincide con la T_c de las muestras. Cuando pasamos de bulk a film, vemos que la derivada disminuye su máximo, pero se ensancha en temperatura.

Observando la dependencia de la derivada de la magnetización con la temperatura, tenemos que tiene la forma de un pico o campana. El máximo de este pico es la T_c que corresponde a ese material y acá aparece la primer diferencia notable con el caso bulk, donde tenemos que la T_c es de 290 K mientras que para los films tenemos una T_c menor ubicada en 175 K para el caso policristalino y 140 K para el caso epitaxial crecido sobre STO. La existencia de una diferencia entre las T_c es algo esperable cuando se compara un bulk con una película delgada de ese material. Lo destacable de este caso es que la diferencia entre T_c es mayor a la reportada en otros sistemas similares [87]. En este caso, la diferencia viene de que el crecimiento de los films se realizó en una atmósfera similar a la que necesita para la obtención del $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ ortorrómbico, el cual presenta una T_c ($T_c = 200 \text{ K}$) mucho menor al caso romboédrico.

La segunda gran diferencia entre film y bulk es lo que ocurre con la altura y el ancho del pico. Tenemos un cambio significativo en como cambia el máximo de la derivada, siendo mayor en el bulk que en las películas delgadas. Esto viene acompañado de un cambio en el ancho de este pico. Para el bulk el pico es alto y angosto, lo que significa

que cuando enfriamos, la transición PM-FM ocurre en un intervalo más pequeño de temperatura, mientras que para los films al ser un pico más bajo, pero más ancho, tenemos una transición más paulatina y más suave. Este cambio en como ocurre la transición, va a jugar un papel importante en las propiedades magnetocalóricas de las muestras.

Para complementar la caracterización magnética, se midieron curvas de magnetización en función del campo magnético a temperatura constante. Estas mediciones son fundamentales para calcular el EMC, por lo que fueron medidas a distintas temperaturas que van desde $T \gg T_c$ (donde las muestras son PM) hasta 50 K . En la figura 3.11, se muestra la magnetización en función del campo magnético a 50 K . Esta temperatura es mucho menor que la T_c de las muestras, y se corresponde con el máximo campo coercitivo y la máxima M_{sat} obtenida.

Es a esta temperatura que vemos tanto la magnetización de saturación mayor como el máximo campo coercitivo, por lo que de forma representativa de las otras curvas, en la figura 3.11 se muestran la magnetización en función del campo magnético para las tres películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y para su bulk.

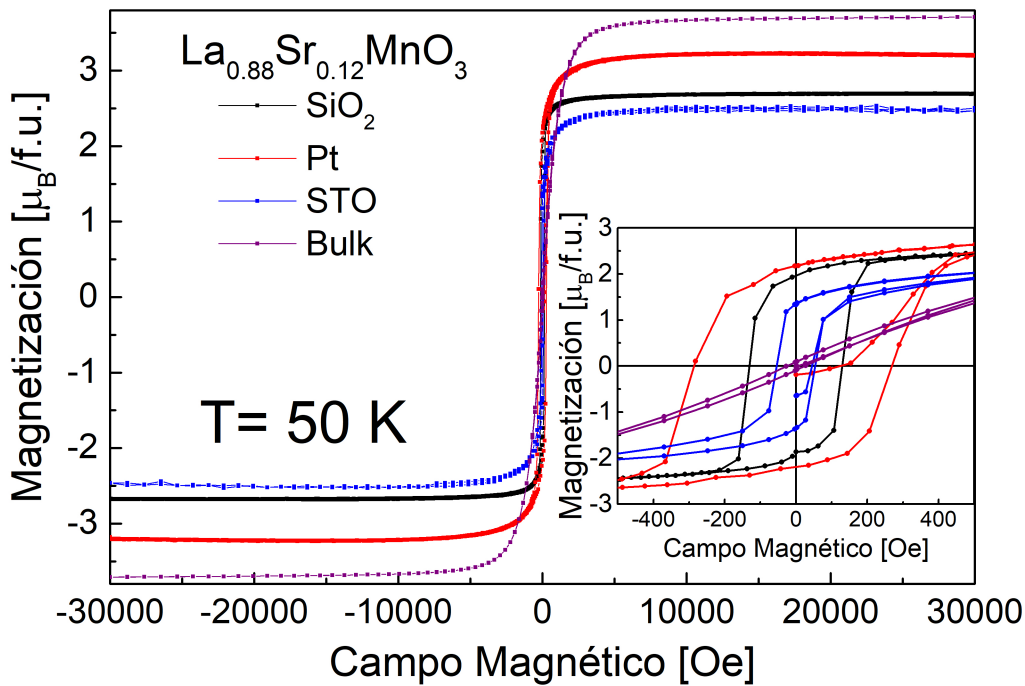


Figura 3.11: Magnetización en función del campo magnético para las películas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y para su bulk a 50 K .

Para campos magnéticos de baja intensidad se ve un crecimiento rápido de la magnetización con el campo magnético, como es de esperarse para muestras en estado FM. Este crecimiento comienza a frenarse a 1500 Oe , para llegar finalmente a un valor de saturación a partir de campos magnéticos mayores a 6000 Oe . En el inset de la figura se muestra la comparación para campos magnéticos de entre $\pm 500 Oe$. Si bien el bulk llega a una saturación mayor, el campo magnético necesario para lograrlo es mayor que en las películas. Visto de otra forma, las películas tienen una magnetización de saturación menor, pero es más sencillo llegar a esa saturación. Esta es una ventaja de los films con respecto al caso bulk, ya que necesitamos campos magnéticos menores para conseguir la máxima respuesta magnética posible y se traduce, pensando en dispositivos de refrigeración basados en el EMC, en un consumo menor de energía y una reducción de los costos pudiéndose trabajar con imanes o fuentes de campo magnético de menor intensidad [32].

Dentro del inset de la figura 3.11 se puede ver la diferencia que existe entre la histéresis magnética presente en los films y en el bulk. El campo coercitivo en el bulk es muy pequeño, siendo a 50 K de 25 Oe . En las muestras policristalinas, vemos una histéresis mayor debido a que tenemos granos de un tamaño mucho menor que para el bulk, por lo que relación entre el volumen de capa muerta y el volumen del grano es mayor. Esta mayor importancia de la capa muerta magnética funciona como una zona de anclaje para los espines cercanos a la misma. Esto se traduce en una dificultad mayor para alinear estos espines con el campo magnético y la consecuencia macroscópica de esto es el aumento del campo coercitivo. En el caso epitaxial, si bien no tenemos granos, si tenemos una capa muerta en la interfase entre el sustrato y el LSMO12 que juega de la misma forma. El hecho de que esté confinada solo a la interfaz (y no se encuentre en todo el volumen del film como en el caso policristalino) hace que este campo coercitivo sea menor que para los sustratos de SiO_2 y de platino. Sin embargo, los valores encontrados para los films son pequeños cuando se los compara con otros materiales que también presentan EMC, en especial con materiales que presentan transiciones de primer orden [88, 89]. Repitiendo este análisis, uno puede caracterizar la histéresis magnética mediante la dependencia del campo coercitivo con la temperatura. Los resultados se muestran en la figura 3.12.

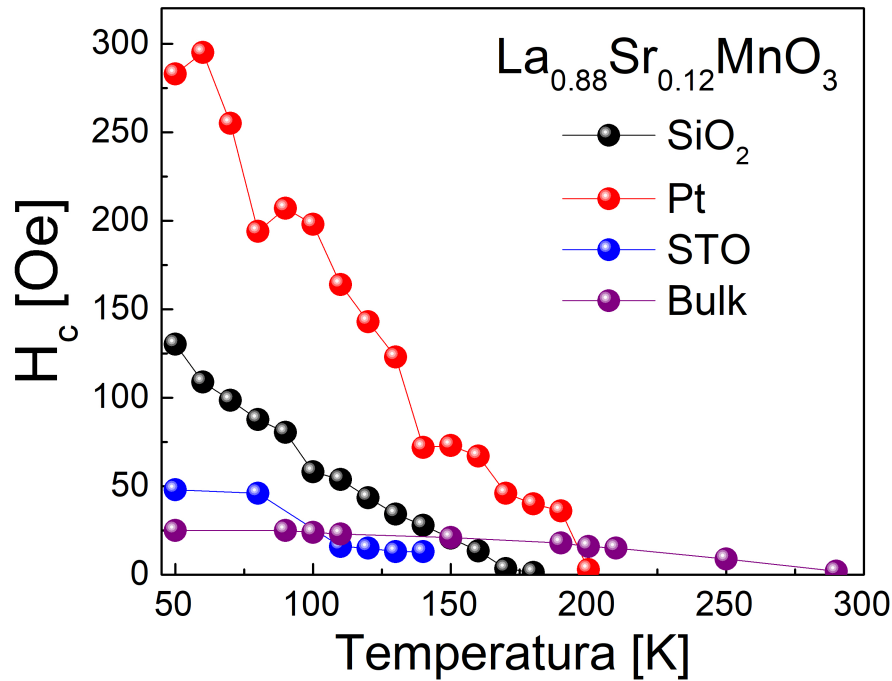


Figura 3.12: Campo coercitivo para las películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre diferentes sustratos y para el bulk. Las muestras policristalinas presentan una histéresis mayor por el aumento de la relación entre el volumen de la capa muerta y el volumen del grano. Para el film epitaxial la histéresis es muy pequeña, pero mayor que el bulk.

Las muestras policristalinas resultan ser las que presentan una mayor histéresis magnética a bajas temperaturas. Sin embargo, el campo coercitivo disminuye al aumentar la temperatura, llegando a ser muy pequeño cerca de la T_c de las muestras. De hecho, para la película crecida sobre SiO_2 tenemos que en 175 K, el campo coercitivo es menor que el caso bulk. Si vemos lo que ocurre a altas temperaturas, el campo coercitivo es prácticamente nulo.

Para completar la caracterización magnética de las muestras, a partir de las mediciones de magnetización en función del campo magnético a temperatura constante, se calcularon las magnetizaciones de saturación y remanente de las muestras. En la figura 3.13 se muestran los resultados obtenidos para estas cantidades.

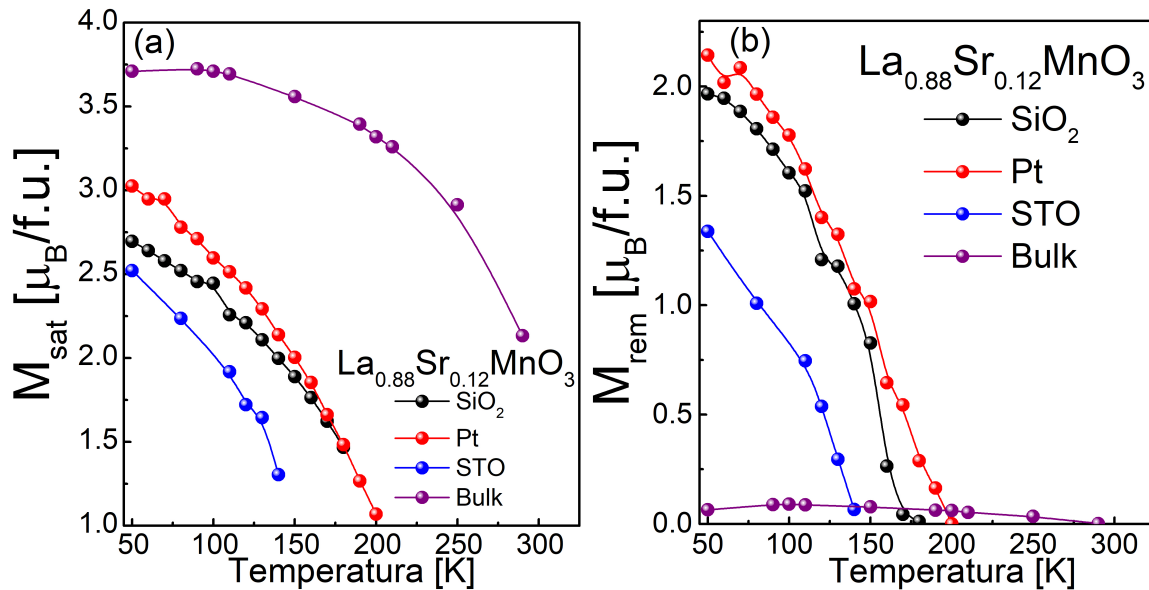


Figura 3.13: (a) Magnetización saturada (b) Magnetización remanente para las películas delgadas crecidas sobre distintos sustratos y para el bulk de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$.

La magnetización de saturación en el caso del bulk tiene un valor que es muy cercano al valor de la magnetización teórica para el sistema $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. Para el caso de las películas policristalinas, la reducción en el tamaño de grano implica que la capa muerta magnética que se forma en el borde del grano sea más importante en los films que en el bulk, reduciendo la magnetización de saturación medida. En el caso de la muestra epitaxial, hay una combinación de dos factores para entender la magnetización saturada que observamos: por un lado hay una capa muerta magnética en la interfaz con el sustrato [85] y por el otro lado las vacancias de oxígeno reducen la magnetización de saturación. En el caso de la magnetización remanente, ocurre al revés que en el caso de la saturación. La muestra bulk tiene una remanencia prácticamente nula, mientras que las películas policristalinas presentan la mayor magnetización remanente.

3.1.3. Propiedades magnetocalóricas

La forma más común de conocer el EMC de un material es calculando el cambio isotérmico de la entropía magnética (ΔS_M). Para esto, a partir de varias curvas de magnetización en función del campo magnético medidas a diferentes temperaturas constantes, se calculó ΔS_M mediante la relación de Maxwell, ecuación 1.2, e integrando (ver ecuación 1.3) para los distintos campos magnéticos. Como el magnetómetro con el que trabajamos llega a un campo máximo de 30000 Oe, en la figura 3.14 se muestra el cambio isotérmico de la entropía magnética calculado para las tres películas delgadas

de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y su bulk en función de la temperatura.

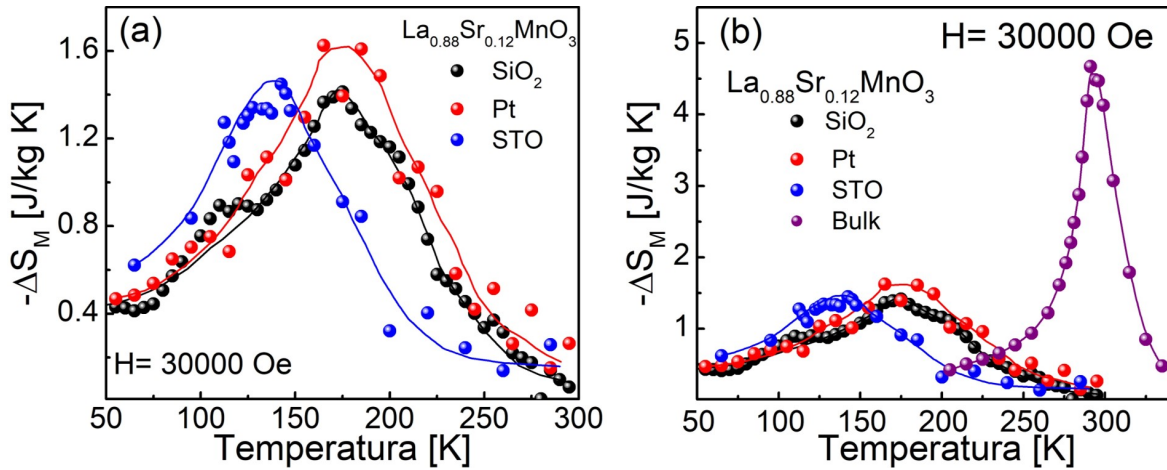


Figura 3.14: (a) Cambio isotérmico de la entropía magnética para las películas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ (b) Comparación con la muestra bulk. En los films se logra un ensanchamiento en temperatura del EMC.

En todos los casos se observó que el cambio en la entropía magnética es negativo y centrado en la T_c de cada muestra. Pensando en las relación entre ΔS_M y el cambio de temperatura adiabático en el material ΔT_{ad} , esto nos dice que habría un aumento de la temperatura de la muestra en caso de aplicar un campo magnético externo de forma adiabática. Para el caso de las películas delgadas, vemos que los valores máximos para ΔS_{max} no cambian mucho entre los distintos sustratos, donde se obtuvo valores máximos para el cambio de entropía magnética entre -1.41 J/kg K y -1.63 J/kg K. Cuando comparamos con el caso bulk, como se muestra en la figura 3.14.b, tenemos una disminución importante en el máximo del cambio de la entropía magnética, donde en el bulk se llega a -4.67 J/kg K. Esta diferencia se relaciona directamente con la importancia que tiene la capa muerta magnética en los films. En el caso de los films policristalinos, que tiene un tamaño de grano mucho menor al bulk (~ 30 nm contra > 200 nm del bulk), la relación entre el borde de grano que tiende a un estado AFM frustrado y el núcleo del grano FM es mayor y por lo tanto existe un volumen mayor de la muestra que no cambia su estado con la aplicación de un campo magnético externo, y por lo tanto, no contribuye al cambio de la entropía magnética. El caso epitaxial es similar, pero esto ocurre en la interfaz con el sustrato y en la superficie del film.

Si bien ocurre una disminución del máximo que alcanza el EMC (ΔS_{max}) con el pasaje de bulk a film, también ocurre una mejora importante en la amplitud del intervalo de temperatura en el cual el efecto resulta apreciable. A esto se lo denomina como δT_{FWHM} y representa el intervalo de temperatura en el cual el cambio de entropía

magnética vale al menos la mitad del máximo. En la figura 3.15 se muestra como depende el máximo ΔS_{max} y δT_{FWHM} con el campo magnético aplicado para las cuatro muestras. Si se compara el ancho de los picos, se puede ver que el caso bulk es angosto, perdiendo la mitad de su ΔS_{max} en un intervalo de temperatura de 30 K. Para el caso de los films, este intervalo llega a ser mayor a 100 K (más del triple que el caso bulk) representando una ventaja significativa a la hora de pensar su utilización para refrigeración de estado sólido. Este análisis lo podemos extender para distintos campos magnéticos, lo que nos permite caracterizar como es la dependencia del EMC.

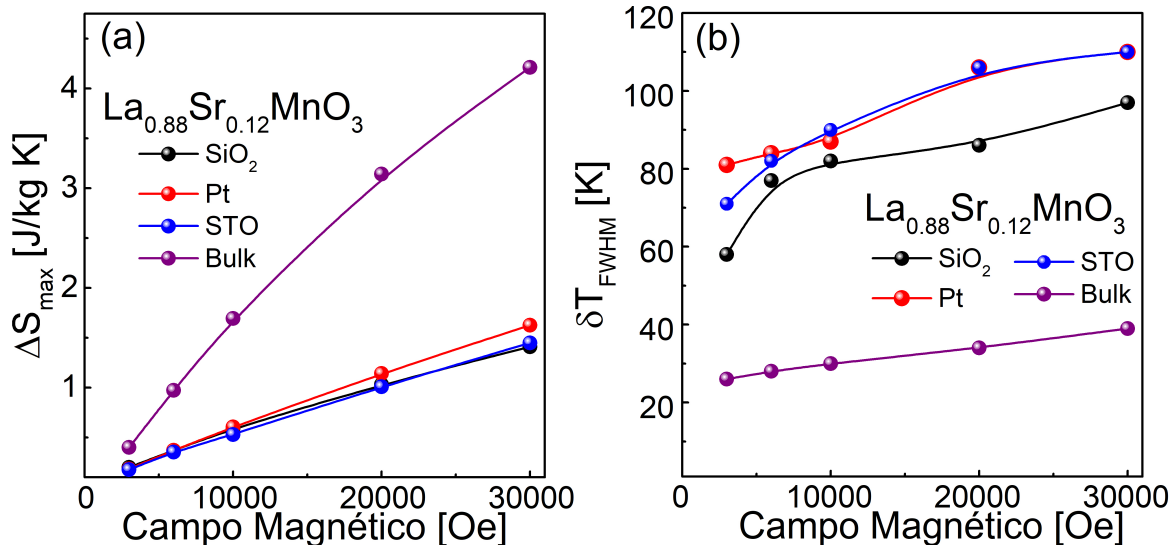


Figura 3.15: (a) Dependencia del máximo cambio en la entropía magnética en función del campo magnético (b) comportamiento del intervalo de temperatura δT_{FWHM} en función del campo magnético para las cuatro muestras.

Con respecto a δT_{FWHM} , su dependencia con el campo magnético externo resulta muy diferente entre las películas y el bulk. En el caso del bulk el cambio es casi lineal y creciendo 15 K entre el menor y el mayor campo magnético. En cambio en los films el crecimiento es mayor para campos magnéticos hasta 10000 Oe y cuando la muestra ya resulta estar completamente saturada, el crecimiento en δT_{FWHM} continúa pero en menor magnitud. Esta ventaja en el intervalo de temperatura en el cual el EMC resulta apreciable, aparece a expensas de una reducción en el valor absoluto máximo en el cambio de la entropía magnética ΔS_{max} .

En ambos casos, tanto el cambio de la entropía magnética, como el intervalo de temperatura δT_{FWHM} en el cual el EMC resulta considerable aumentan con el campo magnético. La diferencia en ΔS_{max} entre las películas delgadas y el bulk también aumenta con el campo magnético. Para campos de 3000 Oe, el bulk presenta un cambio

máximo en su entropía magnética de $-0.4 J/kgK$, mientras que los films se encuentra alrededor de $-0.2 J/kgK$. Por otro lado, la dependencia de la entropía con el campo magnético puede expresar como $\Delta S_M = AH^N$, donde el exponente N es independiente del campo magnético cuando la temperatura es la T_c . Esta relación se puede extender a todo el intervalo de temperaturas en el cual se midió y se calcula N como la derivada logarítmica de la expresión anterior. En la figura 3.16 se muestra el exponente N en función de la temperatura para las cuatro muestras.

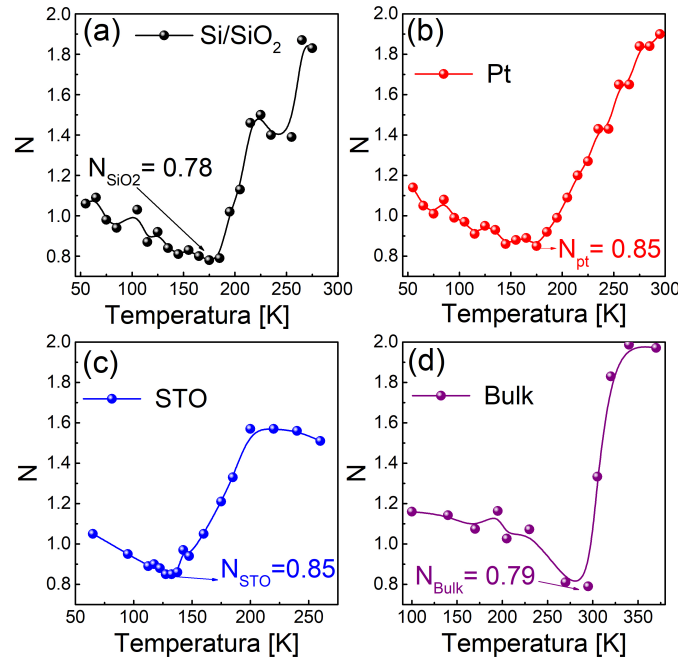


Figura 3.16: Dependencia del exponente N con la temperatura para las películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre (a) Si/SiO_2 , (b) silicio platinizado, (c) STO y (d) bulk.

El comportamiento de este exponente es el esperado. A temperaturas bajas, N se encuentra en un valor entre 1 – 1.2 y baja hasta su mínimo valor que se encuentra en la T_c del material. Los valores mínimos obtenidos se encuentran entre 0.78 y 0.85, y son mayores que el caso de campo medio ($N = 2/3$ [69]). Para temperaturas mayores a la T_c , el exponente N tiende a 2, como se espera por Curie-Weiss.

Para complementar el estudio de las propiedades magnetocalóricas de las cuatro muestras, se calculó la figura de mérito RC (capacidad refrigerante). Esta cantidad tiene en cuenta tanto el ancho del intervalo en temperatura δT_{FWHM} , como la altura del pico de ΔS_M . En la figura 3.17 se muestran los resultados obtenidos para las tres películas delgadas y el bulk de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$.

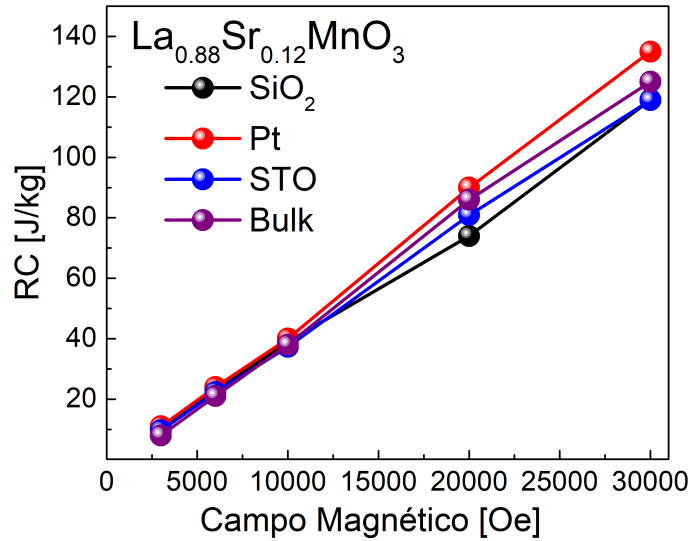


Figura 3.17: Capacidad refrigerante (RC) en función del campo magnético. Se observó que los valores obtenidos son comprables al caso bulk.

La dependencia del RC con el campo magnético es directa, al aumentar H se obtiene un RC mayor. La importancia de esta figura de mérito radica en que nos permite comparar los distintos materiales magnetocalóricos entre ellos, en particular para nosotros, comparar un sistema bulk con otros sistemas films. Lo que se observa para $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ es que el RC es similar en todas las muestras. Esto ocurre a pesar de que al pasar de bulk a film, el valor de ΔS_{max} disminuye y nos muestra que el aumento en el intervalo de temperatura δT_{FWHM} compensa esta disminución a la hora de calcular el RC. Este fenómeno ha sido observado en otras composiciones de manganitas [35], y representa otra de las ventajas del uso de films para refrigeración magnética. También podemos comparar los materiales mediante otras figuras de mérito como pueden ser el TEC y el NRC (definidos en las ecuaciones 2.12 y 2.11 respectivamente). En la tabla 3.1 se muestran los valores obtenidos a 30000 Oe. La tabla 3.1 resume las propiedades magnetocalóricas de estas muestras, incluyendo parámetros característicos del bulk y cada film.

Muestra	$T_c[K]$	$\Delta S_{max}[\frac{J}{kgK}]$	$\delta T_{FWHM}[K]$	$RC[\frac{J}{kg}]$	$RCP[\frac{J}{kg}]$	$NRC[\frac{J}{kgT}]$	$TEC10[\frac{J}{kgK}]$	N
$SiO_2 - 100\text{ nm}$	175	1.41	97	119	138	39.67	1.39	0.78
$Pt - 80\text{ nm}$	175	1.62	110	135	179	45	1.55	0.85
$STO - 70\text{ nm}$	140	1.45	110	119	159	39.67	1.32	0.85
<i>Bulk</i>	290	4.21	39	125	164	41.67	3.93	0.79

Tabla 3.1: Parámetros característicos del EMC y figuras de mérito para las películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y su contraparte bulk. Todos calculados a 30000 *Oe*.

Con respecto a las figuras de mérito, por definición el RCP siempre es mayor que el RC. Cuando normalizamos por el campo magnético, el NRC nos muestra valores muy similares entre los films y el bulk. Donde sí tenemos una diferencia bien marcada es en el TEC10. Esta figura de mérito se centra principalmente en el cambio de entropía cercana a la T_c , por lo que tiene sentido que el bulk que presenta un mayor valor de ΔS_{max} también presente el mayor TEC.

3.1.4. Conclusiones parciales

En la sección 3.1 estudiamos como se modifica el EMC al pasar de bulk a film. Trabajamos con tres sustratos diferentes, pero algunos resultados son comunes entre ellos. Comparando la estructura, se observó una estructura pseudocúbica en las películas policristalinas en contraste con la romboédrica del bulk. Esto está asociado al desorden generado por una reducción en el tamaño de grano promedio. En el caso epitaxial se encontró un aumento en el parámetro de red, el cual fue inducido por el sustrato de STO. En la caracterización magnética, la T_c se redujo desde 290 *K* para el bulk a 175 *K* para los films policristalinos y 140 *K* para el film epitaxial. La magnetización de saturación también disminuyó con respecto al caso bulk, y se encontró un aumento del campo coercitivo a bajas temperaturas.

Con respecto al EMC, vimos que más allá de la T_c donde se centra el efecto, no hay grandes cambios entre los tres sustratos. Si hay cambios con respecto al bulk, en donde el valor para el máximo cambio de entropía del EMC es mucho mayor. Sin embargo, los films presentan la ventaja de presentar un EMC mejor distribuido en temperatura, lo que se traduce en un aumento de δT_{FWHM} . Cuando comparamos el factor de mérito RC entre las cuatro muestras, no se observa diferencias notables entre ellas. Esto sugiere que la disminución en ΔS_{max} , es compensada en los films con un aumento importante en δT_{FWHM} .

3.2. EMC en películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$

En la sección anterior estudiamos el EMC en películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ sobre distintos sustratos. En este contexto, trabajamos con una concentración de Sr ($x = 0.12$) la cual nos permitió obtener un material bulk con una transición PM-FM a temperatura ambiente. Cuando crecemos films de un material, sea con un crecimiento policristalino o epitaxial como vimos en la sección anterior, la T_c disminuye con respecto al bulk. Por ejemplo, Lampen et al [35] observaron un cambio en la temperatura crítica de la manganita $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, la cual era de $264 K$ en el caso bulk y $235 K$ en películas delgadas crecidas sobre sustratos de MgO . En el caso del LSMO crecido sobre silicio, Nori et al [61] observaron una disminución de la T_c de $360 K$ en bulk de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ a una T_c de entre $335 K$ y $355 K$ para los films de esta composición, dependiendo de las condiciones del depósito.

Con el objetivo de buscar una película delgada que presente EMC a temperatura ambiente, decidimos cambiar la concentración de Sr del sistema que estudiamos. Como se puede observar en el diagrama de fase de LSMO en la figura 1.5, la T_c del material aumenta desde $x = 0.12$ hasta $x = 1/3$, donde el sistema alcanza la máxima T_c que puede obtenerse para manganitas de LSMO. Con esta idea en mente, y sabiendo que la T_c se verá reducida cuando pasemos de bulk a film, elegimos trabajar con la concentración de estroncio $x = 0.25$ que tiene una $T_c = 345 K$ para bulk.

En esta sección, se estudió el EMC de la manganita $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ (LSMO25) sobre distintos sustratos: SiO_2 , Pt y STO. Las condiciones de crecimiento fueron idénticas a la sección anterior. Los films fueron depositados a una presión $P_{depósito} = 0.1 mbar$ de O_2 y a una temperatura de $850^\circ C$ para los sustratos de SiO_2 y silicio platinizado para poder obtener un crecimiento policristalino, y de $650^\circ C$ para el caso del STO, de forma de obtener un film epitaxial. Luego del depósito, se dejaron enfriar las películas dentro de la cámara del PLD a una presión de $100 mbar$ de O_2 hasta llegar a temperatura ambiente.

3.2.1. Caracterización estructural y morfológica

Mediante difracción de rayos X, determinamos la estructura cristalina del bulk y de los films. En el caso bulk, lo hicimos en la geometría de Bragg-Brentano y se encontró una estructura romboédrica $R-3c$ con parámetros de red $a = b = 5.51 \text{ \AA}$ y $c = 13.57 \text{ \AA}$. Estos parámetros fueron hallados a través de un refinamiento de Rietveld y están de acuerdo con lo que esperábamos de la literatura. Para el caso de las películas delgadas policristalinas, se realizó un experimento de difracción de rayos X (incidencia rasante)

en la configuración de haz paralelo. En la figura 3.18 se muestra los difractogramas obtenidos para los sustratos de SiO_2 y de silicio platinizado. En la figura 3.19 se muestra la comparación entre los difractogramas de polvo y del film crecido sobre SiO_2

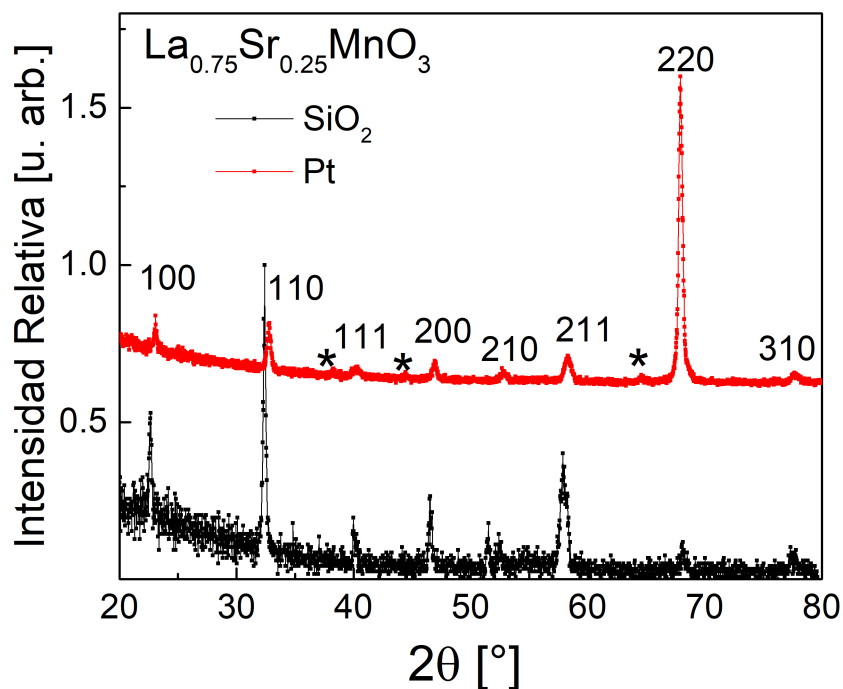


Figura 3.18: Difractogramas de incidencia rasante para las películas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ policristalinas crecidas sobre sustratos de SiO_2 y Pt . En ambos casos se ve una estructura pseudocúbica con $a = (3.88 \pm 0.01) \text{ \AA}$. Los picos marcados con * corresponden a la pintura de plata utilizada para pegar el sustrato al calefactor del PLD.

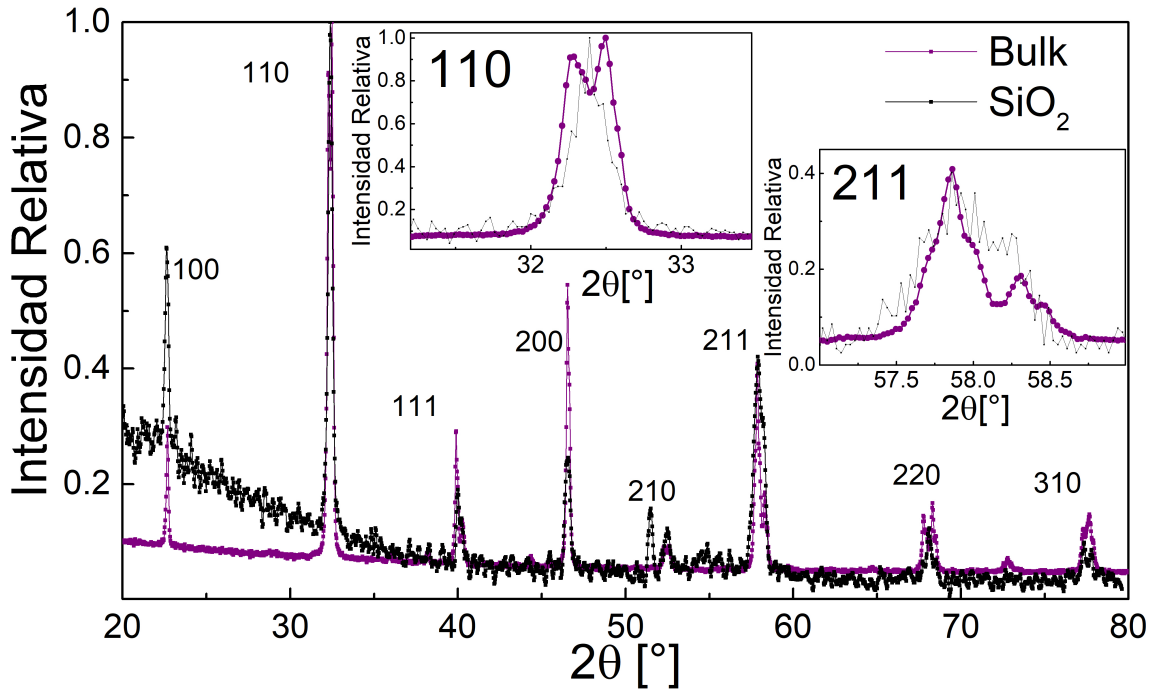


Figura 3.19: Comparación del difractograma de polvo del bulk de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ y el film crecido sobre SiO_2 de la misma manganita. El bulk presenta una estructura romboédrica, mientras en el film tenemos una pseudocúbica.

A diferencia del caso de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, donde nos encontrábamos en una zona del diagrama de fase donde con cambios en la presión de síntesis se podía obtener dos estructuras distintas con distintas propiedades, en el caso de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ estamos en una zona más estable y en todos los casos se obtuvo la estructura del diagrama de fase de la figura 1.5. Cuando pasamos de bulk a film, vemos que el desorden generado por los granos nanocrystalinos da lugar a una estructura pseudocúbica nuevamente. Los picos que aparecen en el film crecido sobre SiO_2 , aparecen en la misma ubicación en el difractograma del LSMO25 sobre Pt . En la figura 3.18 aparecen tres picos marcados con * que corresponden a restos de pintura de plata que se usa para pegar la muestra al calefactor del PLD. Esta pintura no afecta a las propiedades magnéticas de la muestra. Los picos que corresponden a la manganita pudieron indexarse nuevamente y se calculó un parámetro de red para la estructura $a = (3.88 \pm 0.01) \text{ \AA}$.

El crecimiento policristalino fue confirmado mediante imágenes SEM de la superficie de la muestra. En la figura 3.20 se muestran los granos en la superficie de la película de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ sobre el sustrato de SiO_2 y en la figura 3.21 sobre el sustrato de platino.

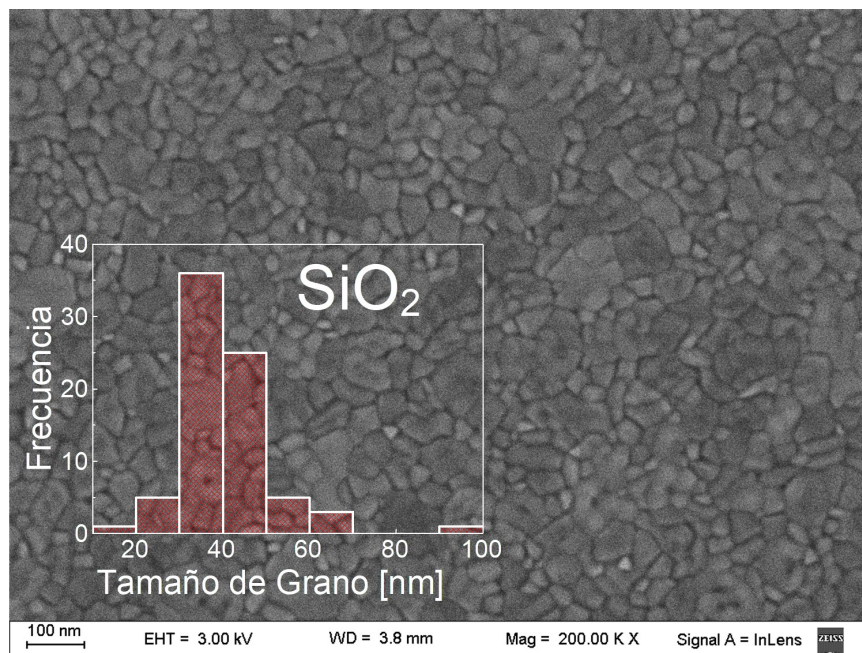


Figura 3.20: Vista superior del film de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ crecido sobre el sustrato de SiO_2 . Se ve un crecimiento policristalino con un tamaño de grano de (41 ± 11) nm.

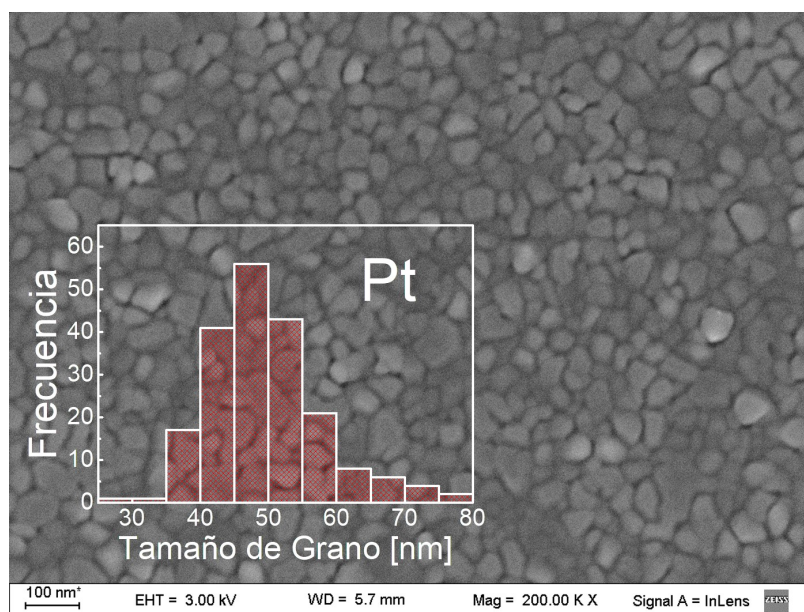


Figura 3.21: Vista superior del film de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ crecido sobre el sustrato de silicio platinizado. Se ve un crecimiento policristalino con un tamaño de grano de (50 ± 8) nm.

La forma en que los granos crecieron en la superficie del film es distinta para los dos sustratos en los que se obtuvo un crecimiento policristalino. En el caso del sustrato de

SiO_2 el crecimiento ocurre sobre una capa amorfa de dióxido de silicio y se encontró un tamaño de grano promedio de $(41 \pm 11) \text{ nm}$. Para el caso del sustrato de silicio platinizado, por encima de la capa de dióxido de silicio tenemos una capa de 100 nm de platino policristalino. El efecto de esta capa sobre los granos se traduce un aumento en el tamaño de grano promedio, donde obtuvimos un valor de $(50 \pm 8) \text{ nm}$. Esta diferencia entre el tamaño de los granos, da a lugar a una diferencia entre la relevancia que tiene la capa muerta magnética que se forma en los bordes del grano en las distintas muestras. Al ser mayor el tamaño de grano en el caso del silicio platinizado, la magnetización de saturación, entre otros parámetros característicos, será mayor.

Para el caso del film crecido sobre STO, el crecimiento es del tipo epitaxial. Para confirmar esto, se compararon las imágenes de RHEED antes y después del depósito y se encontró que el film creció copiando la estructura del sustrato. El patrón de RHEED obtenido se muestra en la figura 3.22.

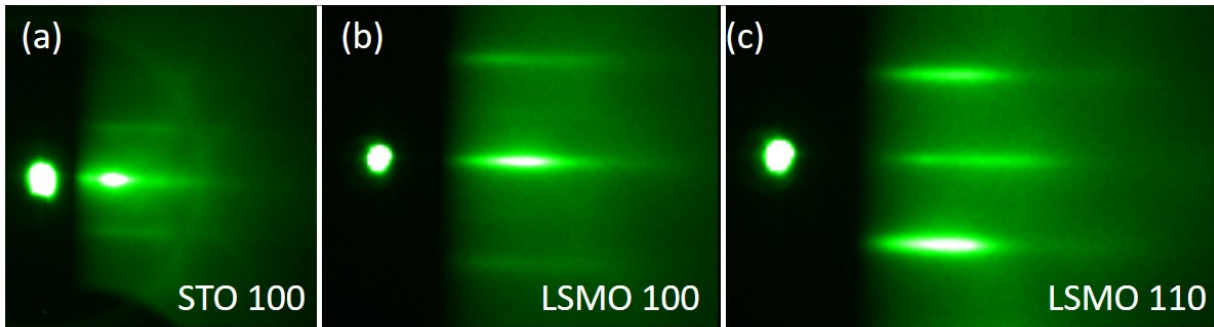


Figura 3.22: Imágenes RHEED para (a) la reflexión 100 del sustrato de STO y las reflexiones (b) 100 y (c) 110 del LSMO25 crecido epitaxialmente sobre el STO.

Del patrón RHEED podemos destacar la similitud que hay en las reflexiones 100 del sustrato y del film crecido, siendo esto una señal de que la muestra creció epitaxial, como se mostró en la figura 2.2. También pudo verse con claridad la reflexión 110 del film, confirmando el orden de largo alcance tanto en la dirección vertical como en el plano. En este caso, vimos además por SEM (figura 3.23) la ausencia de granos en la superficie de la muestra. Esto termina de confirmar que el crecimiento fue del tipo epitaxial, por lo que su estructura cristalina resulta ser la cúbica del sustrato de STO. A partir del difractograma (configuración haz paralelo), que se muestra en la figura 3.24, se pudo determinar el valor del parámetro de red para esta película.

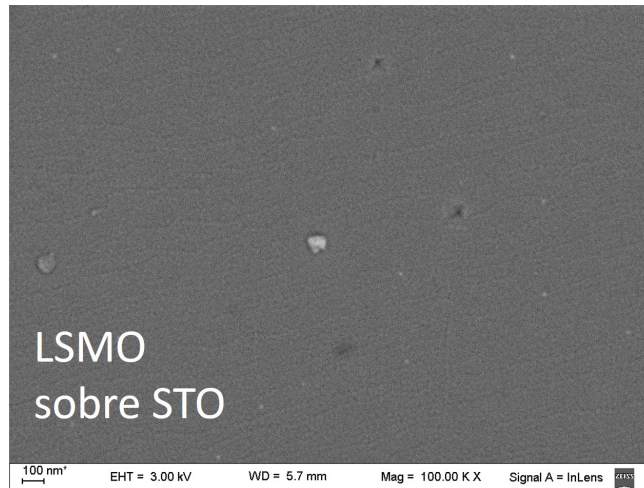


Figura 3.23: Vista de la superficie de la película delgada de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ crecida sobre el sustrato de STO. No se observa la formación de granos en la superficie, lo que confirma el crecimiento epitaxial.

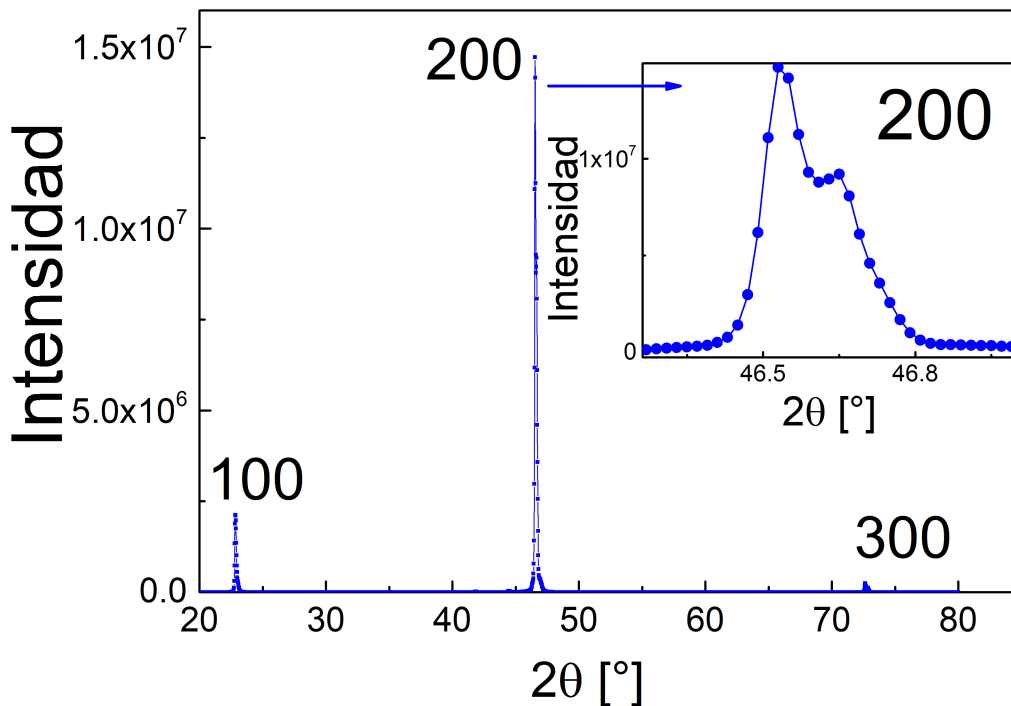


Figura 3.24: Difractograma para la película epitaxial de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. La manganita queda tapada debajo del pico 200 de la componente $K_{\alpha 2}$ de los rayos X.

Al igual que lo observado para LSMO12, se pueden ver los tres picos principales del sustrato de STO, pero el máximo de la manganita que tiene que estar a la derecha

de cada uno de los picos del STO, no se puede distinguir bien al ser tapado por la componente $K_{\alpha 2}$ del haz de rayos X que incide sobre la muestra. Comparando con lo visto en el caso de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, vemos que ahora el pico que corresponde al $K_{\alpha 2}$ ya no se ve tan claro y separado del principal del STO. Esto ocurre porque ahora el parámetro de red cambió para la manganita y su máximo cae ligeramente más a la izquierda (2θ menores) del pico de $K_{\alpha 2}$ y lo que vemos es la suma de ambos máximos. Entonces, podemos situar a la manganita entre $2\theta = 46.61^\circ$ y $2\theta = 46.79^\circ$. A partir de la ley de Bragg, se llega a que el parámetro de red es $a = (3.88 \pm 0.01) \text{ \AA}$, siendo este caso menor que el obtenido para el caso $x = 0.12$.

Finalmente, los espesores se obtuvieron por dos métodos distintos: mediante imágenes de SEM de cortes transversales de las muestras y por reflectometría. En la figura 3.25 se muestra estas imágenes para las películas policristalinas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

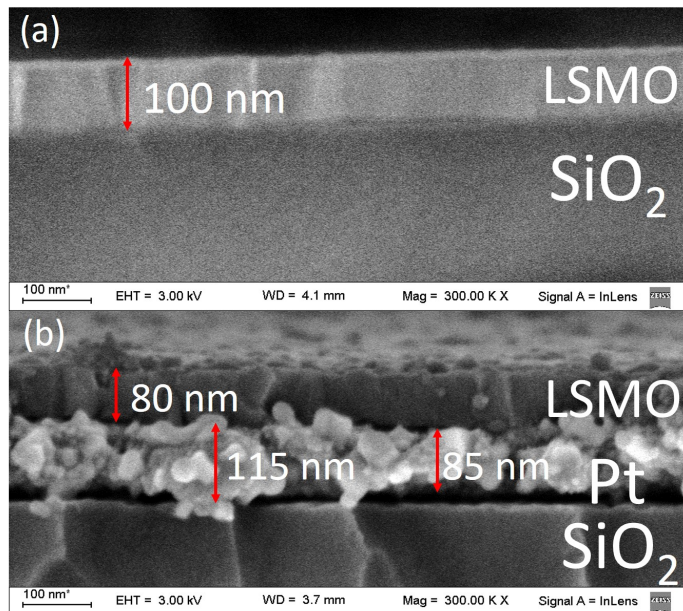


Figura 3.25: Imagen transversal de las películas policristalinas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ vistas por SEM: (a) crecida sobre el sustrato de SiO_2 (b) crecida sobre el sustrato de Pt . Los espesores medidos por esta técnica coinciden con los esperados para el tiempo de depósito utilizado.

A partir de estas imágenes de SEM, se pueden medir los espesores de las película de LSMO25. En el caso de la película crecida sobre SiO_2 se encontró un espesor de 100 nm , acorde a los 5 minutos de depósito con una tasa de 20 nm/min que tenemos al crecer el LSMO25 por PLD. Debajo de la manganita se encuentra la capa de dióxido de silicio amorfo. Para el caso de la película crecida sobre silicio platinizado, el tiempo de depósito fue de 4 minutos y se obtuvieron 80 nm de LSMO25, como se puede comprobar

por SEM. Debajo del LSMO25 se observa la capa de Pt , donde se ve una capa más irregular que la de manganita, con un espesor que va desde los 85 nm hasta los 115 nm (lo que da 100 nm en promedio, que es lo que esperábamos por las especificaciones del fabricante).

Para terminar la caracterización estructural y morfológica, se muestran en la figura 3.26 las reflectometrías medidas para las películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

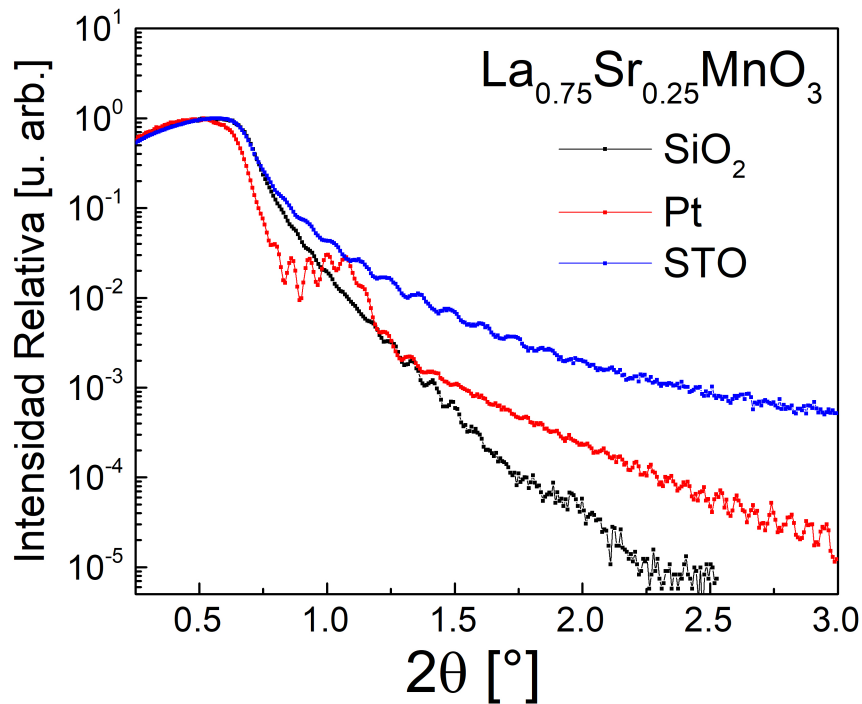


Figura 3.26: Reflectometrías para las películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ crecidas sobre sustratos de SiO_2 y STO.

El ángulo crítico que vemos para las películas crecidas sobre STO y SiO_2 es el mismo ($2\theta_c = 0.7^\circ$) y coincide con el que teníamos para las películas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, ya que esta diferencia en la composición no da una diferencia en la densidad electrónica que se pueda resolver por esta técnica. Lo mismo ocurre con la película crecida sobre Pt donde se obtuvo $2\theta_c = 0.65^\circ$. La diferencia de rugosidad entre la muestra epitaxial y las otras policristalinas se observa claramente en la forma que decae la intensidad relativa de cada una de las muestras. Los espesores calculados a partir de las mediciones de XRR para las películas crecidas sobre SiO_2 y Pt coinciden con lo observado por SEM. Para el caso de la película epitaxial, se obtuvo un espesor de 57 nm .

3.2.2. Caracterización magnética

La motivación principal para cambiar la composición del LSMO fue para tener una película delgada que presente EMC a temperatura ambiente. Para eso, necesitamos que la T_c del film se encuentre alrededor de los 300 K. Luego de crecer las muestras y caracterizarlas estructuralmente, se midió la magnetización en función de la temperatura para determinar si se pudo obtener este cambio en la T_c que buscábamos para esta concentración de Sr . En la figura 3.27 se muestra la magnetización en función de la temperatura, para un campo magnético externo de 5000 Oe.

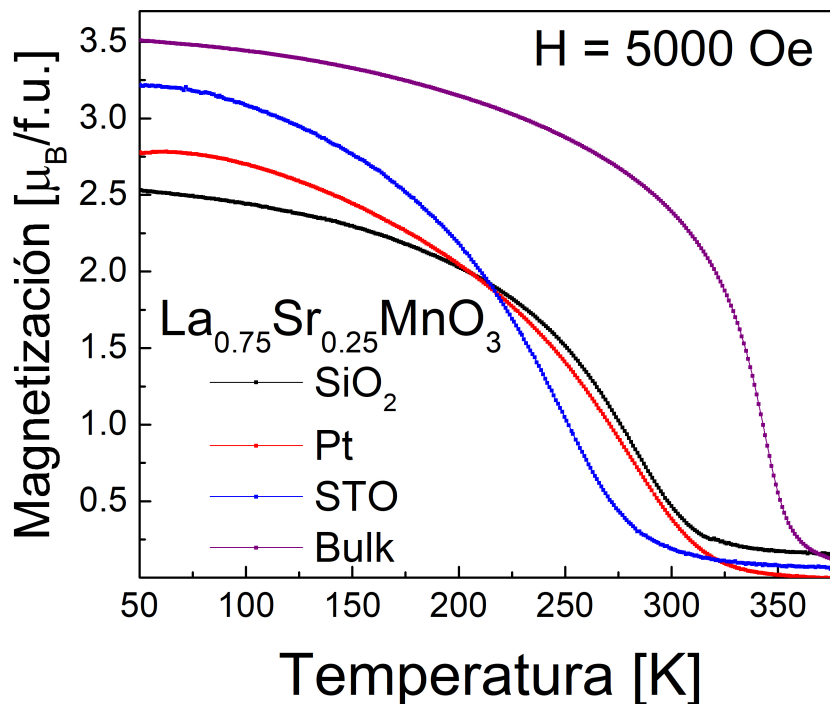


Figura 3.27: Magnetización en función de la temperatura con $H = 5000$ Oe para las tres películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ y el bulk. Se observa una transición PM-FM cercana a temperatura ambiente en los films.

En la figura 3.27, se presenta la magnetización en función de la temperatura, medida enfriando con un campo magnético aplicado de 5000 Oe, para los films de $x = 0.25$ con distinto sustratos y la muestra bulk. El bulk sigue siendo el de mayor magnetización a 50 K, pero en este caso la película epitaxial es el film con mayor magnetización de saturación de los tres. Esta diferencia con el caso de la concentración anterior de Sr , puede deberse al cambio en el parámetro de red que observamos en XRD. En cuanto a los films policristalinos, la película crecida sobre *Pt* presenta un tamaño de grano

promedio mayor que el observado en la película crecida sobre SiO_2 , por lo que es esperable una magnetización mayor para bajas temperaturas. Calculando la derivada de la magnetización en función del tiempo, es posible ver con mayor claridad como ocurre la transición PM-FM. Esto se muestra en la figura 3.28.

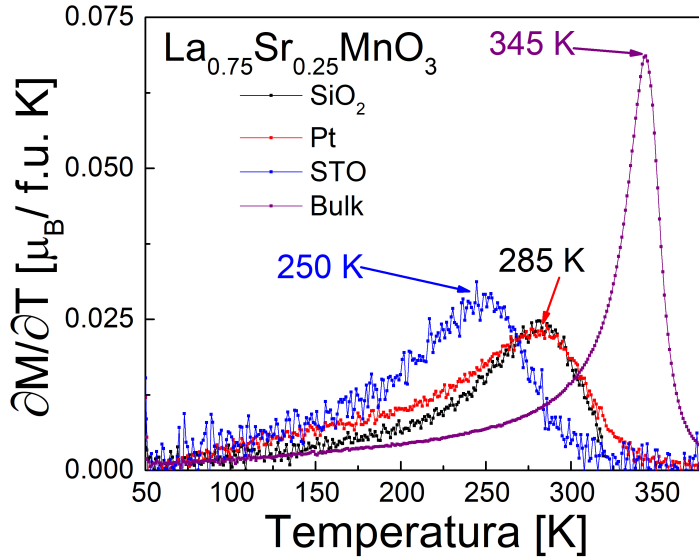


Figura 3.28: Derivada de la magnetización con respecto a la temperatura para las tres películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ y el bulk. Para las películas delgadas obtuvimos una T_c cercana temperatura ambiente.

A partir de los máximos de la derivada de la magnetización en función de la temperatura, se encontró que la T_c del bulk se encuentra en $345 K$, coincidiendo con el diagrama de fase del LSMO (figura 1.5). Cuando pasamos de bulk a film, existe una disminución de esa Temperatura de Curie que según como haya sido el crecimiento, puede tener distintos valores. En el caso de las muestras policristalinas (las crecidas sobre SiO_2 y sobre Pt), la transición PM-FM ocurre a $285 K$. En cambio, para el film epitaxial crecido sobre STO, la T_c es más baja, encontrándose en $250 K$.

Además del cambio en la temperatura de Curie, el otro cambio de gran importancia al pasar de bulk a film es la forma en la que se desarrolla la transición. En este sentido, viendo la figura 3.27 se nota que, al enfriar, la curva del bulk crece más rápido que en los film, por lo que decimos que la transición es más suave en las películas delgadas. En la derivada que se muestra en la figura 3.28, esto se ve con más claridad. La transición ocurre dentro del ancho del pico que corresponde a cada muestra y aparece porque distintas regiones de la película pasan de un estado PM a uno FM a diferentes temperaturas. De esta forma, tenemos un gradiente de transiciones, que aparece por

inhomogeneidades o desorden dentro de los films. En el caso de las películas policristalinas, esto ocurre por el tamaño de grano que tenemos y su capa muerta. Para la muestra epitaxial, las tensiones inducidas por el sustrato a lo largo del film son las que provocan este efecto.

Las muestras fueron caracterizadas midiendo las curvas de magnetización en función del campo magnético a distintas temperaturas. A partir de estas mediciones, se extrajo de cada curva los valores de campo coercitivo, magnetización de saturación y magnetización remanente. En la figura 3.29 se muestra la magnetización en función del campo magnético entre -30000 Oe y 30000 Oe a la temperatura más baja que podemos medir en el VSM que es de 50 K .

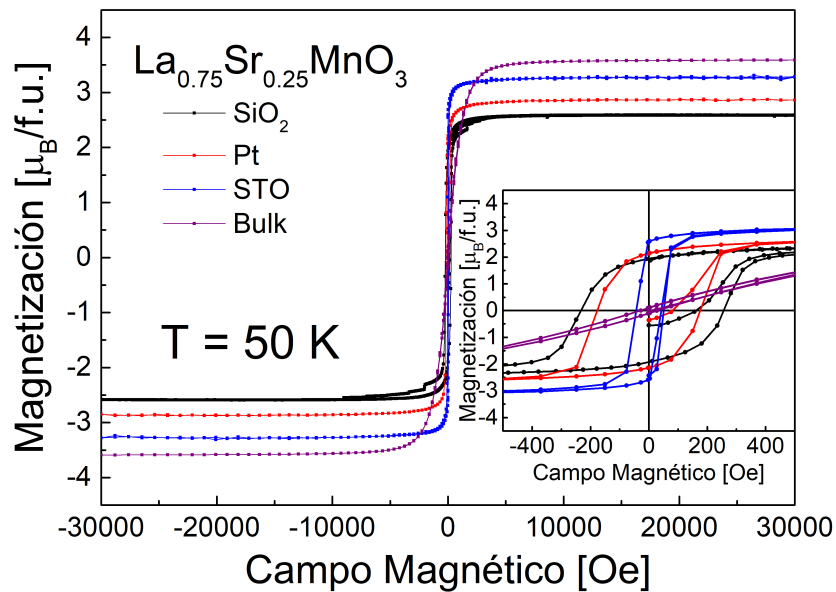


Figura 3.29: Magnetización en función del campo magnético para las películas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ y para su bulk a 50 K .

Las curvas de magnetización crecen rápidamente desde $H = 0$ hasta $H = 4000$ Oe , valor en el cual las tres películas delgadas se encuentran saturadas. En cambio, el bulk llega a saturar a un campo magnético mayor, alrededor de los 8000 Oe . Este comportamiento es otra de las diferencias a remarcar entre films y bulk y ya lo habíamos observado en las películas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. Para valores pequeños de campo magnético, hasta 400 Oe , como se muestra en el inset de la figura 3.29, la magnetización es mayor en los films que en el bulk, siendo la muestra epitaxial la que presenta una mayor magnetización. Esto cambia para valores altos de campo magnético, donde la muestra se encuentra ya saturada. En este caso es el bulk el que presenta una mayor magnetización de saturación, seguido por el film epitaxial. Esta magnetización de satu-

ración a la cual llega el bulk es cercana a la teórica, que para esta concentración de Sr vale $M_{sat\ teo} = 3.75 \mu_B/f.u.$. Las películas en cambio tienen una predominancia mayor de la capa muerta magnética en sus propiedades magnéticas. Esta capa funciona como una zona donde el magnetismo se encuentra frustrado y es difícil alinear los espines con el campo magnético externo. Esto también juega un rol importante en el campo coercitivo, cuya dependencia con la temperatura se muestra en la figura 3.30

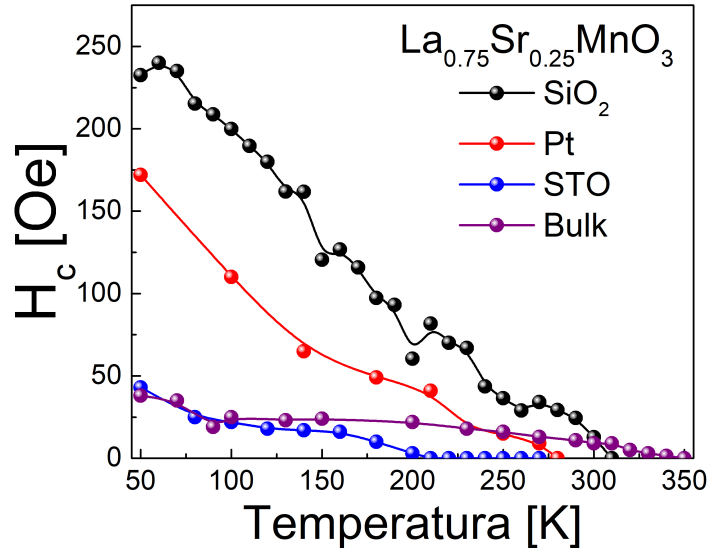


Figura 3.30: Campo coercitivo para las películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ crecidas sobre diferentes sustratos y para el bulk. Las muestras policristalinas presentan una mayor histéresis magnética por la presencia de una capa muerta magnética en su borde.

Las películas policristalinas presentan una histéresis magnética mayor que las otras muestras. La capa muerta que se encuentra en el borde, actúa como una zona de anclaje de los espines que la rodean, en oposición a la interacción FM que se da por doble intercambio y es mayor en el núcleo del grano. Es en esta zona de capa muerta que se encuentran las vacancias de oxígeno para estas muestras. Por eso vemos una histéresis pequeña, comparada a otros materiales con EMC, pero medible a bajas temperaturas. A diferencia del caso $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, el campo coercitivo es menor en el caso del Pt por tener un tamaño de grano mayor que la película crecida sobre SiO_2 . Para el bulk y el film epitaxial, el campo coercitivo no cambia tanto con la temperatura y es a fines práctico despreciable. De todas maneras, para las cuatro muestras, a temperatura ambiente el campo coercitivo es nulo.

Finalmente, para completar la caracterización magnética, en la figura 3.31 se muestra las magnetizaciones de saturación y de remanencia obtenidas en función de la tem-

peratura.

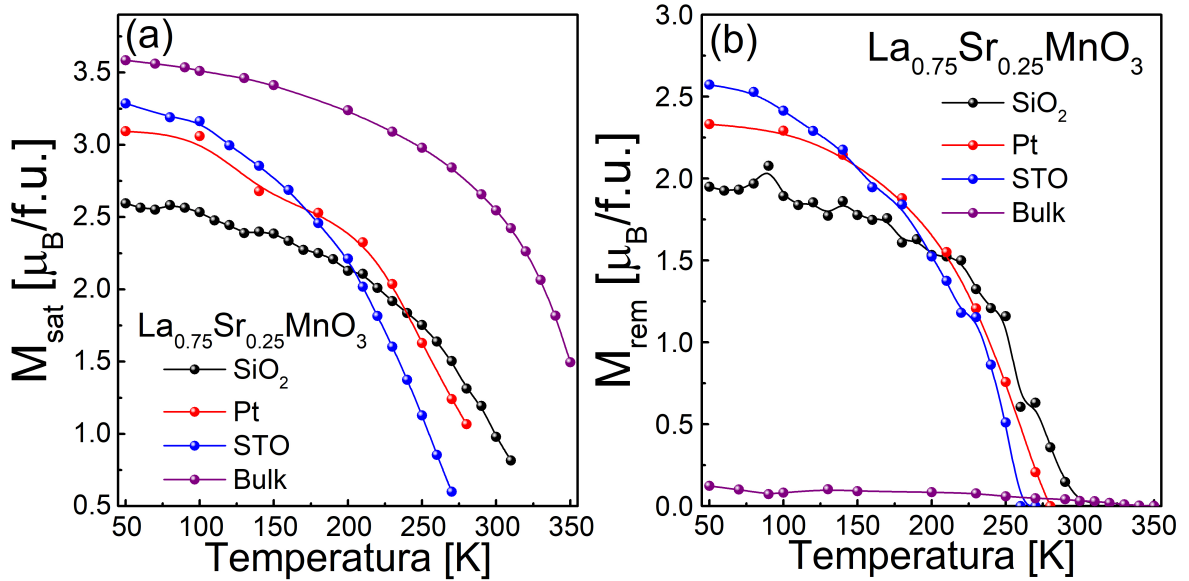


Figura 3.31: (a) Magnetización de saturación y (b) magnetización remanente para las tres películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ y su bulk.

La magnetización de saturación tiene un comportamiento creciente al disminuir la temperatura, como es de esperarse para muestras con transiciones PM-FM. La figura 3.31.a extiende la idea que teníamos cuando vimos la magnetización a 50 K en función del campo magnético (figura 3.29) donde el bulk es el que presenta la mayor magnetización de saturación y las películas delgadas siguen en orden según la importancia de la capa muerta presente en cada una de ellas. Cuando vemos la magnetización remanente, en los films presentan un valor alto si lo comparamos con su saturación, mientras que para el bulk la remanencia es prácticamente nula.

3.2.3. Propiedades magnetocalóricas

Las películas delgadas que crecimos para esta sección tienen la propiedad de presentar el máximo cambio de entropía magnética a una temperatura cercana a la del ambiente. Para cuantificar el EMC, a partir de curvas $M(H)$ a distintas temperaturas, calculamos el cambio isotérmico en la entropía magnética ΔS_M . En la figura 3.32 se muestra su dependencia con la temperatura para las tres películas delgadas crecidas sobre diferentes sustratos y la comparación de las mismas con el bulk de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

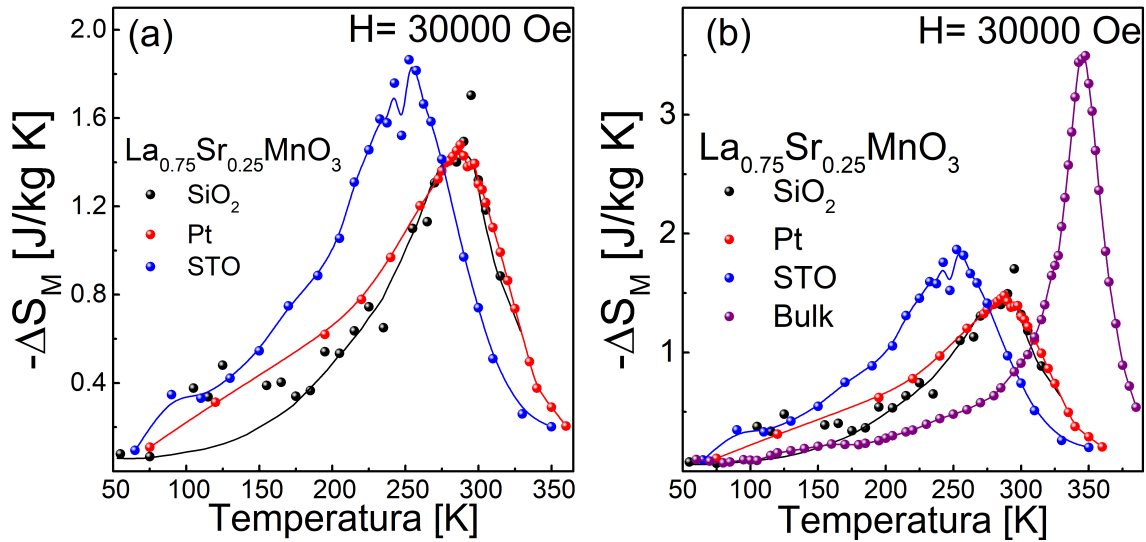


Figura 3.32: (a) Cambio isotérmico de la entropía magnética (ΔS_M) en función de la temperatura para las películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. Los films presentan un EMC centrado a temperatura ambiente. (b) Comparación con el caso bulk. Se observa una reducción del máximo cambio de entropía, pero un ensanchamiento del intervalo de temperatura donde aparece el EMC.

Como vimos en el caso $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, hay una diferencia importante al pasar de un material bulk a uno film. En términos del EMC, tenemos una disminución de la T_c y del máximo valor ΔS_{max} , pero a la vez tenemos que el intervalo de temperatura donde el efecto resulta considerable (δT_{FWHM}) aumenta significativamente. La reducción de la T_c es algo que esperábamos y logramos centrarla en temperatura ambiente al elegir esta concentración de Sr . El aumento de δT_{FWHM} y la disminución de la altura del pico de ΔS_M es algo que ocurre al pasar de bulk a film y presenta cambios que podemos aprovechar para pensar en incorporar estos materiales a dispositivos existentes que necesiten refrigeración. Para entender como se modifica el EMC con el campo magnético, en la figura 3.33 se muestra como varía el valor máximo ΔS_{max} y el intervalo de temperatura δT_{FWHM} en función del campo magnético aplicado.

Ambas magnitudes, ΔS_{max} y δT_{FWHM} , presentan un comportamiento creciente con el campo magnético. La diferencia está en que para el caso bulk tenemos un mayor ΔS_{max} , pero un menor intervalo de temperatura δT_{FWHM} . Al tener la curva $-\Delta S_M(T)$ una forma de campana o pico, esto quiere decir que perdemos en la altura de este pico, pero ganamos en su ancho. En términos magnetocalóricos, esto se traduce en que a la temperatura T_c , la capacidad de enfriar el film es menor que la del bulk, pero a la vez esta capacidad se mantiene en el film en un rango mayor de temperatura de lo que ocurre en el caso bulk. En términos más prácticos, uno podría armar un dispositivo de

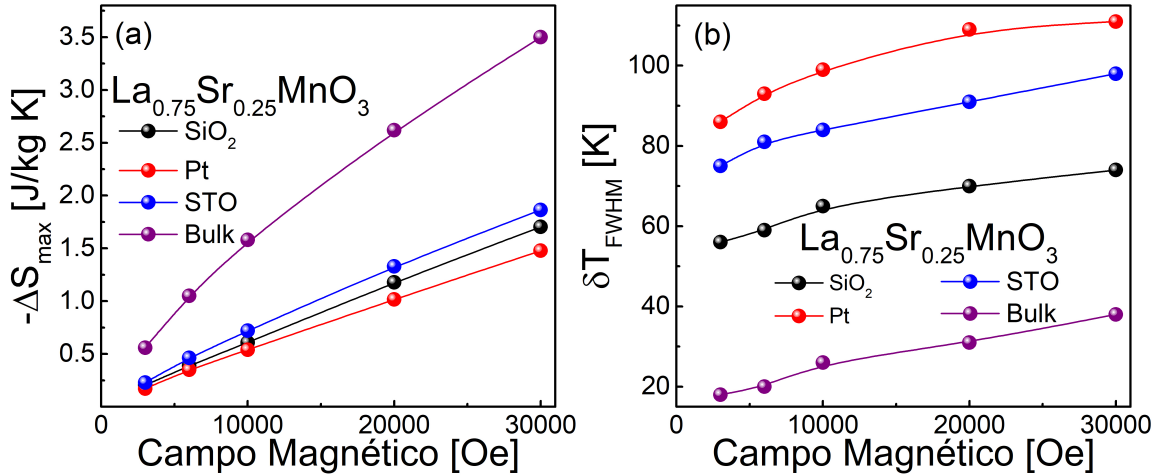


Figura 3.33: (a) Dependencia del máximo ΔS_{max} en función del campo magnético para los tres films de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ y su bulk. El EMC en este aspecto se reduce al pasar de bulk a film. (b) Dependencia del ancho en temperatura del pico de ΔS_M en función del campo magnético. Las películas delgadas presentan un ensanchamiento importante del pico de entropía magnética con respecto al caso bulk.

refrigeración magnética basado en el bulk de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ que funcione a 30000 Oe entre 325 K y 365 K . En cambio para la película del mismo material crecida sobre el sustrato de silicio platinizado, el rango de temperatura en que podría operar es desde 235 K hasta 345 K , lo que representa un intervalo cercano a las tres veces el intervalo del caso bulk. Sin embargo, la forma correcta de comparar materiales con EMC es a través de la figura de mérito RC (capacidad refrigerante). En la figura 3.34 se muestra como es la dependencia de la capacidad refrigerante en función del campo magnético aplicado.

Para campos magnéticos menores a 10000 Oe , la figura de mérito RC es mayor en los films que en el bulk. Esto quiere decir que es más lo que ganamos aumentando el ancho en temperatura δT_{FWHM} , que lo que perdemos en el valor máximo del cambio de entropía magnética ΔS_{max} . Esta tendencia se mantiene para campos magnéticos mayores a 10000 Oe , pero solo en las películas de STO y silicio platinizado. En esta concentración de Sr , la morfología de películas delgadas es una alternativa interesante para implementar en dispositivos para refrigeración magnética.

Finalmente para completar la caracterización de las propiedades magnetocalóricas, se estudio la dependencia del exponente N en función de la temperatura. La figura 3.35 muestra los resultados obtenidos.

Este exponente caracteriza la dependencia entre el cambio isotérmico de la entropía magnética y el campo magnético. El comportamiento es el esperado para cualquier

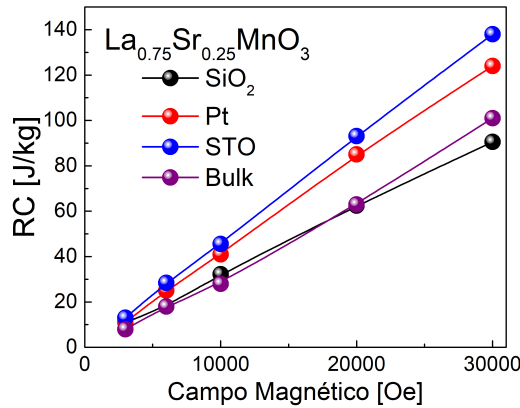


Figura 3.34: Capacidad refrigerante para las películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ crecidas sobre distintos sustratos y su bulk. Para el caso de las películas crecidas sobre STO y silicio platinizado tenemos un mayor RC que el caso bulk.

material con una transición PM-FM. A bajas temperaturas cuando la muestra es completamente FM, tenemos un valor de N entre 1 y 1.2. Este valor disminuye a medida que aumentamos la temperatura hasta alcanzar su mínimo valor en la T_c del material. Luego, N tiende a 2 para temperaturas donde la muestra se encuentra en un estado PM. Para esta concentración de Sr , existe una diferencia sustancial entre el valor del exponente N en T_c , comparando los films con el bulk, para el que se obtuvo $N = 0.69$. Este valor es mucho menor que el obtenido en las películas delgadas y a la vez cercano al valor que se espera para el caso de campo medio ($N = 2/3$). Esta diferencia en N hace que el valor de ΔS_M crezca más lento con el campo magnético de lo que lo hace en los films. Por este motivo, junto con valores menores de δT_{FWHM} , es que veíamos previamente que el RC era menor en el bulk.

Para resumir los resultados obtenidos, en el cuadro 3.2 se muestran los valores característicos del EMC para los films trabajados en esta sección y su bulk. Además se agregan las figuras de mérito calculadas a 30000 Oe.

Muestra	T_c [K]	$\Delta S_{max}[\frac{J}{kgK}]$	δT_{FWHM} [K]	$RC[\frac{J}{kg}]$	$RCP[\frac{J}{kg}]$	$NRC[\frac{J}{kgT}]$	$TEC10[\frac{J}{kgK}]$	N
<i>SiO₂ – 100 nm</i>	285	1.7	74	91	126	30.33	1.55	0.83
<i>Pt – 80 nm</i>	285	1.48	111	124	164	41.3	1.44	0.85
<i>STO – 57 nm</i>	250	1.86	98	138	192	46	1.78	0.78
<i>Bulk</i>	345	3.5	38	101	133	33.67	3.34	0.69

Tabla 3.2: Parámetros característicos del EMC y figuras de mérito para las películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ y su contraparte bulk. Todos calculados a 30000 Oe.

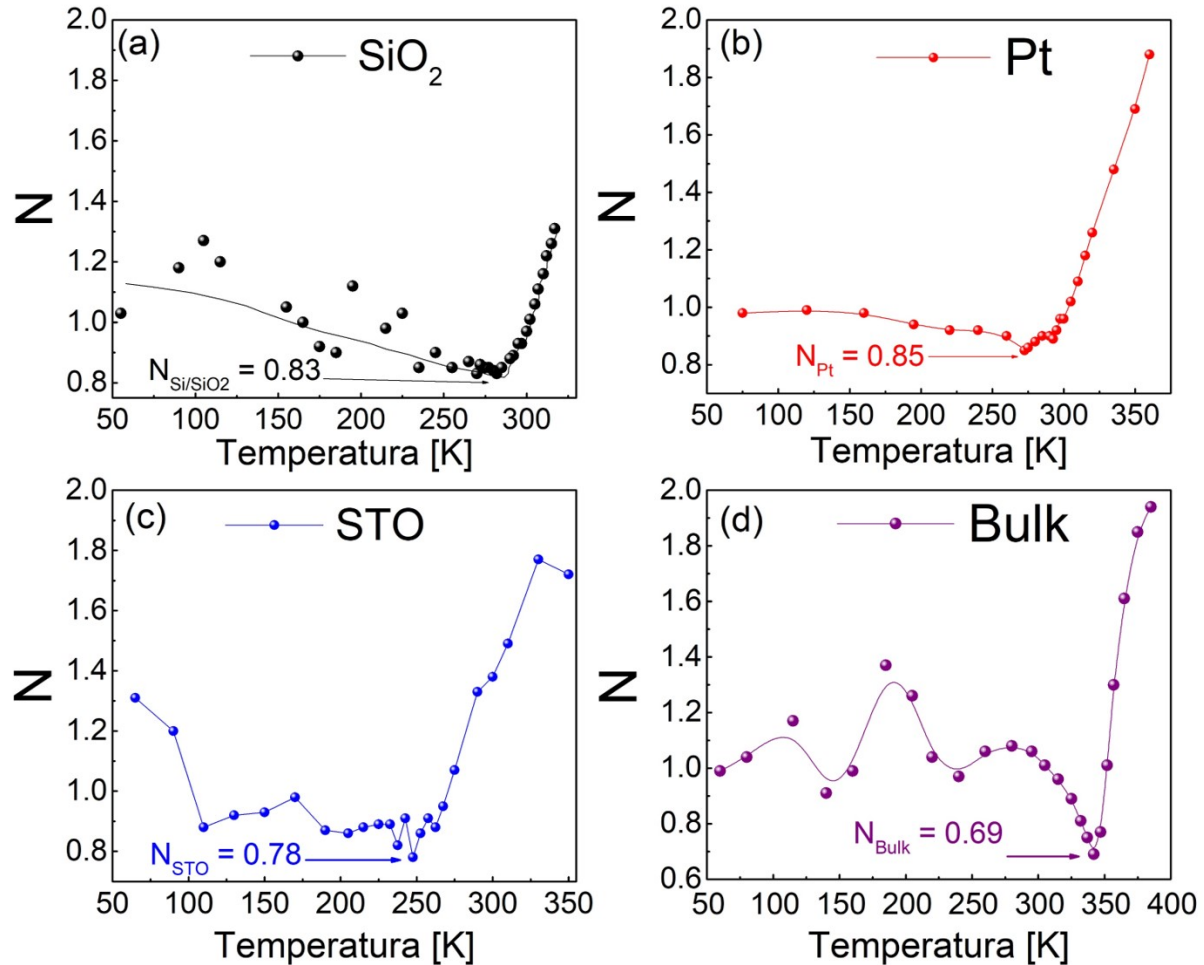


Figura 3.35: Exponente N en función de la temperatura para las películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ crecidas sobre (a) SiO_2 , (b) silicio platinizado, (c) STO y (d) bulk. En el caso bulk tenemos un valor de N menor que el vemos en los films.

3.2.4. Conclusiones parciales

Al cambiar la concentración de Sr , pudimos obtener películas delgadas con un EMC centrado en una temperatura cercana a ambiente. Los efectos más importantes que veíamos al pasar de bulk a film en $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ también aparecen para este caso. Estos efectos fueron: la reducción en la T_c , la disminución de la altura del pico de entropía magnética, el ensanchamiento en la temperatura del pico, el aumento del campo coercitivo en películas delgadas, una magnetización de saturación menor en films, pero con una remanencia mayor que en el bulk. Todas estos cambios pueden aprovecharse en el diseño de sistemas de refrigeración para microdispositivos que necesiten enfriarse durante su funcionamiento.

En esta concentración vimos que la película epitaxial crecida sobre STO, creció con

mejores propiedades magnéticas. Lo mismo ocurrió con la película crecida sobre silicio platinizado donde se pudo reducir la histéresis magnética depositando $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

Para complementar las secciones donde estudiamos que es lo que ocurre en el EMC con las películas delgadas de una sola capa, en la siguientes secciones veremos que es lo que pasa cuando cambiamos el tratamiento térmico post-depósito y y exploraremos la dependencia del EMC con el espesor del film.

3.3. Estudio del EMC para distintos tratamientos térmicos post-depósito

En esta sección estudiaremos como las posibles vacancias de oxígeno modifican el EMC. Para esto, se depositaron por PLD dos películas delgadas policristalinas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre el sustrato de SiO_2 que usamos en las secciones anteriores. La diferencia entre ambas películas fue el tratamiento térmico post-depósito que se aplicó en cada una in-situ. Las películas fueron caracterizadas estructural, magnética y eléctricamente.

Las películas delgadas fueron depositadas sobre sustratos de silicio de 0.5 mm de espesor, con una capa de $1\ \mu\text{m}$ de SiO_2 . Esta capa aísla eléctricamente el sustrato de la manganita que depositamos, y estructuralmente es una capa amorfa. Durante el depósito, la temperatura del sustrato fue de $850\text{ }^\circ\text{C}$ y la presión de O_2 en la cámara fue de 0.1 mbar . Este depósito duró 8 min , que para la tasa de crecimiento de 20 nm/min , se obtuvieron películas de 160 nm de espesor. Luego del depósito, una de las películas delgadas ($LSMO160x$) se dejó enfriar hasta temperatura ambiente a una presión de 13 mbar . Para el otro film ($LSMO160$) se optó por un tratamiento térmico post-depósito de una hora de duración que consistió en dejar el film a una temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de 100 mbar de O_2 . Una vez pasado este tiempo, el film se dejó enfriar a esta presión hasta temperatura ambiente.

En la elección de las condiciones de depósito enumeradas en el párrafo anterior, hay dos límites que tenemos a la hora de crecer las películas delgadas en PLD y que nos imponen una máxima presión de depósito y una máxima presión para el tratamiento térmico post-depósito. En cuanto a la presión de depósito, tenemos una competencia entre el flujo de átomos que llegan al sustrato a través de la pluma en el proceso de ablación y los oxígenos que agregamos a la cámara. Si la presión de depósito es pequeña, los átomos llegan en cantidad al sustrato, pero con una menor proporción de oxígeno. Esto da lugar a vacancias que pueden modificar negativamente las propiedades del film.

En cambio si la presión de depósito es alta, los átomos que queremos depositar chocan con los de oxígeno antes de llegar al sustrato, perdiendo energía cinética y dando lugar a una menor tasa de crecimiento. Por lo que existe una presión óptima de depósito que en el caso de las manganitas policristalinas a $850^\circ C$ es del orden de 0.1 mbar . Por otro lado, esta presión se encuentra en el límite máximo en el cual podemos operar con la bomba de vacío turbomolecular del PLD. Por estos motivos es que se decidió trabajar con esta presión de depósito. Con respecto a la presión del tratamiento térmico post-depósito, tenemos un límite en 100 mbar de O_2 . Por encima de esta presión, algunos elementos dentro de la cámara de depósito pueden oxidarse, comprometiendo su vida útil.

Luego de depositar ambas películas, se estudió la estructura cristalina mediante difracción de rayos X. Como en los casos anteriores, en películas policristalinas tenemos una estructura pseudocúbica con parámetro de red $a = 3.88\text{ \AA}$ para las dos películas. Comparando los difractogramas, figura 3.36, no se ve diferencia significativa entre los picos de ambos films, por lo que podemos decir que el tratamiento térmico no modifica la estructura del material. Sin embargo, como se pudo confirmar por SEM (figura 3.37) la muestra sin tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno presenta un mayor tamaño de grano.

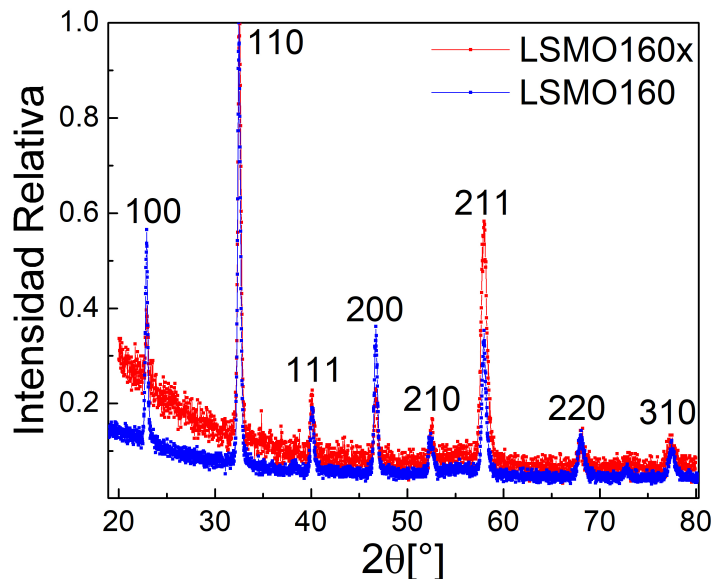


Figura 3.36: Difractograma para los films de LSMO12 con tratamiento térmico (LSMO160) y sin tratamiento térmico (LSMO160x). Ambas películas puede indexarse por una estructura pseudocúbica con $a = 3.88\text{ \AA}$.

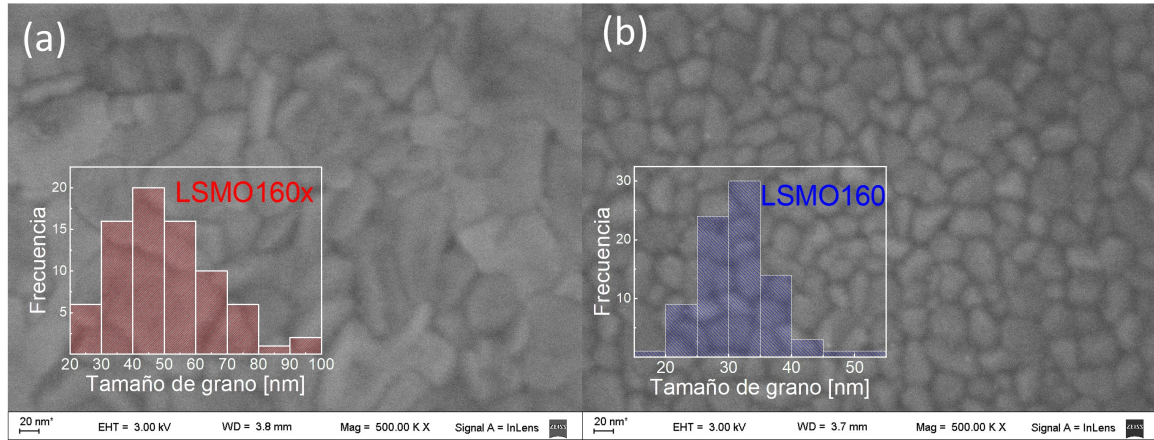


Figura 3.37: Superficie vista por SEM para las películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre sustratos de SiO_2 (a) sin tratamiento térmico y (b) con tratamiento térmico post-depósito.

Para el caso de $LSMO160x$ tenemos una distribución de granos muy dispersa. Esto se puede ver en el histograma que aparece en el inset de la figura 3.37.a, que muestra la distribución del tamaño de grano para esta película. En la superficie de esta muestra se encuentra granos de tamaños muy dispares de hasta 95 nm . Para el film con tratamiento térmico post-depósito, $LSMO160$, esta situación cambia completamente. Ya no se observa la distribución de granos anterior, sino que en esta muestra los granos resultan mucho más regulares en su distribución. Comparando los tamaños de grano promedio, obtuvimos un valor de $(49 \pm 16)\text{ nm}$ para el caso de $LSMO160x$ y de $(33 \pm 6)\text{ nm}$ para $LSMO160$. Desde el punto de vista morfológico, el cambio en el tamaño de grano y en su desviación estándar sugieren que el tratamiento térmico ayudó a homogeneizar y reducir los granos en superficie.

Como habíamos visto en las secciones anteriores, cambios en el tamaño de grano promedio y en su distribución dan lugar a cambios en las propiedades magnéticas. En la figura 3.38 se muestra la comparación de la magnetización en función de la temperatura para las dos películas delgadas a 100 Oe y a 30000 Oe , donde ambas muestras se encuentran totalmente saturadas.

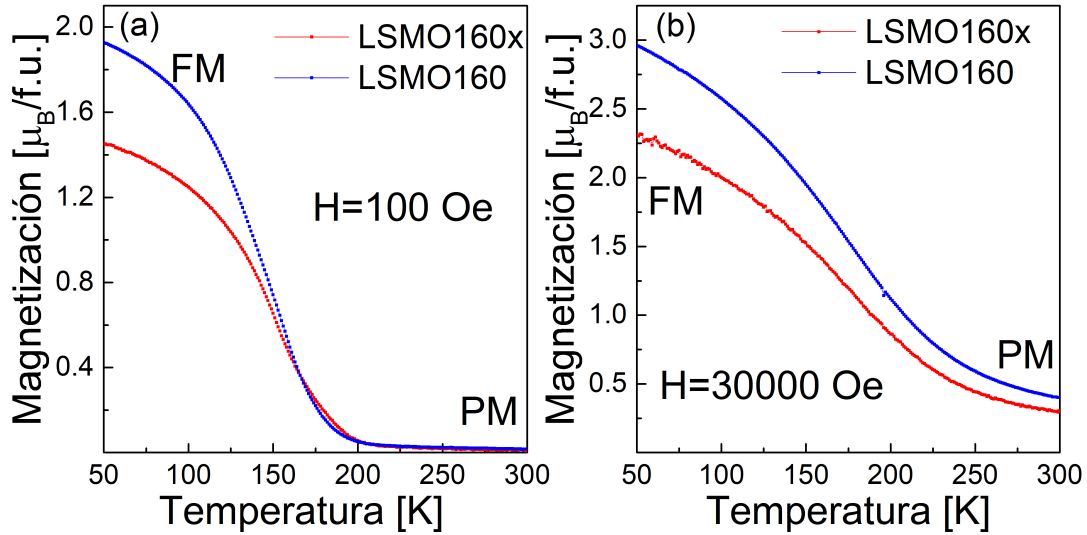


Figura 3.38: Magnetización en función de la temperatura para las películas delgadas (a) con un campo magnético de 100 Oe y (b) de 30000 Oe . En ambos casos, la magnetización para la película delgada con tratamiento térmico ($LSMO160$) es mayor que el caso sin tratamiento ($LSMO160x$).

Ambas muestras presentan un comportamiento paramagnético a temperaturas altas (300 K) y una transición de PM a FM en $T_c = 155$ K , sin embargo luego de la transición, la muestra con tratamiento térmico presenta una magnetización mayor que el caso sin tratamiento térmico. Esto se debe a la mayor concentración de uniones $Mn^{+3} - O - Mn^{+4}$ que favorecen el ferromagnetismo en la muestra. Las magnetizaciones de las muestras saturadas se pueden ver en la figura 3.38.b con un campo externo de 30000 Oe . Podemos ver que las magnetizaciones a 50 K presentan un valor menor que la magnetización de saturación teórica, la cual es $3.88 \mu_B/f.u.$ Esta diferencia viene principalmente por la presencia de una capa muerta magnética [80] en el borde de grano. Esta capa muerta se caracteriza por la falta del oxígeno mediador entre dos manganesos distintos, desapareciendo en esa zona del grano la interacción de doble intercambio entre Mn^{+3} y Mn^{+4} que daba lugar al ferromagnetismo. En cambio, a falta de un oxígeno mediador, se tiene una interacción entre dos Mn^{+2} del tipo AFM, dando lugar a regiones con espines en un estado magnético frustrado, que no responden al campo magnético externo y es más difícil alinearlos con el mismo. [40, 81]. Esto también da lugar a un aumento en la histéresis magnética del film $LSMO160x$, como se muestra en la figura 3.39.

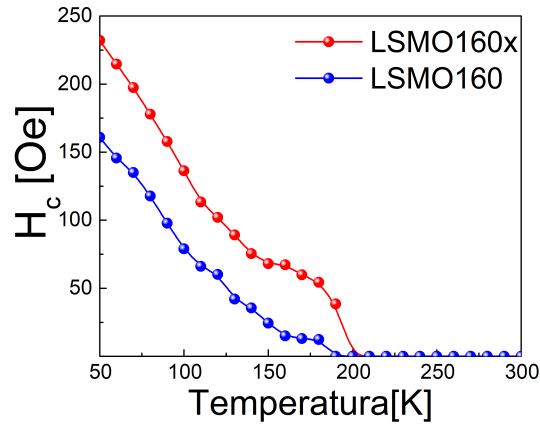


Figura 3.39: Campo coercitivo en función de la temperatura para los films con tratamiento térmico (*LSMO160*) y sin tratamiento (*LSMO160x*). Se observa que el tratamiento térmico aplicado disminuye el campo coercitivo.

Para todo el rango de temperatura en el que trabajamos, se observó que el campo coercitivo es menor en la muestra con tratamiento térmico post-depósito. Esta resulta ser otra ventaja a la hora de pensar su uso en dispositivos de refrigeración magnética al tener una histéresis magnética menor [15]. Por otro lado, el campo coercitivo disminuye con la temperatura, siendo muy pequeño cerca de la transición y nulo a temperatura mayores a 200 K.

Estos cambios en las propiedades magnéticas van a jugar un rol importante en el EMC de las películas delgadas. En la figura 3.40 se muestra el cambio isotérmico de la entropía magnética en función de la temperatura.

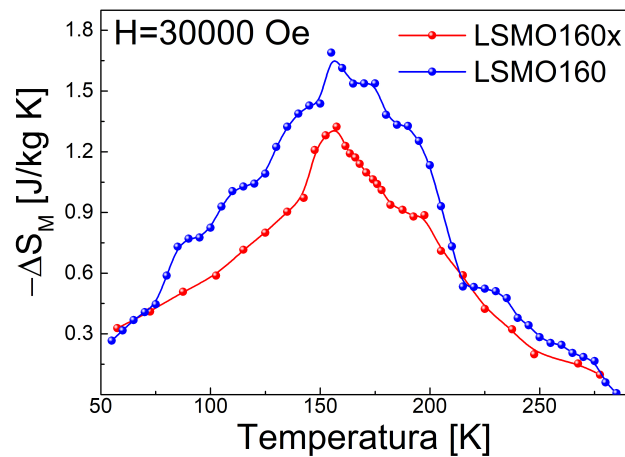


Figura 3.40: Cambio isotérmico de la entropía magnética de las películas con (*LSMO160*) y sin tratamiento térmico post-depósito (*LSMO160x*). Se observa una mejora en el EMC con el tratamiento térmico.

Para ambos films se observó un cambio isotérmico en la entropía magnética ΔS_M centrado en su $T_c = 155 K$. Se observa, al igual que en las distintas propiedades magnéticas analizadas previamente, una mejora en el valor máximo del EMC para el caso del film con tratamiento térmico. Para valores de campo magnético de $30000 Oe$, en $LSMO160x$ se obtuvo un $\Delta S_{max} = -1.32 J/kgK$, mientras que para $LSMO160$ fue $\Delta S_{max} = -1.68 J/kgK$, obteniéndose un incremento del 27%. Sumado a esto, también tenemos una diferencia en el intervalo de temperatura donde el EMC se considera relevante (δT_{FWHM}). Combinando estas dos cosas, en términos de la figura de mérito RC, la muestra con tratamiento térmico post-depósito resulta ser mejor en términos magnetocalóricos. En la figura 3.41 se muestra δT_{FWHM} y RC en función del campo magnético para ambas muestras.

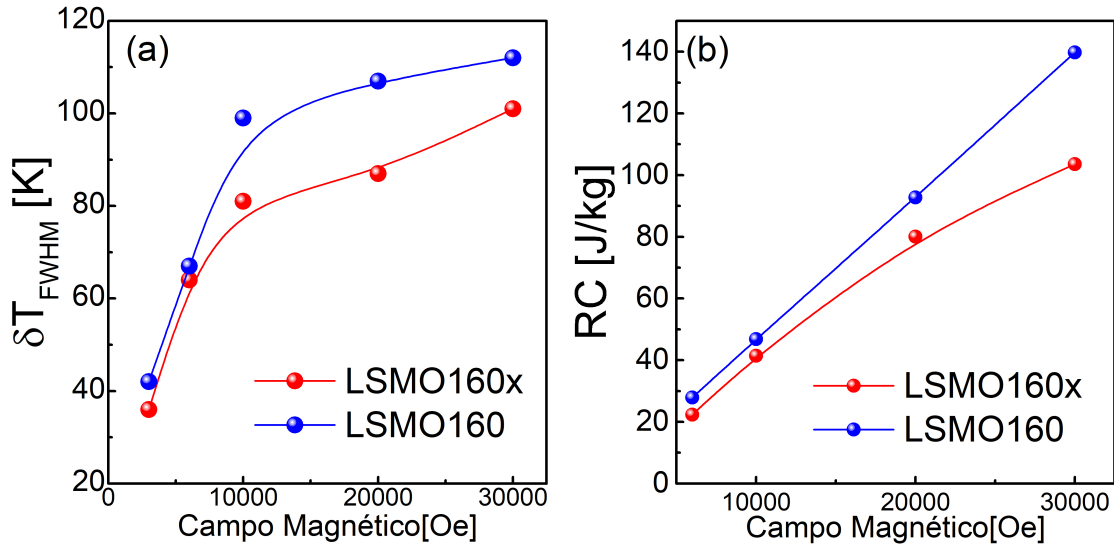


Figura 3.41: (a) Ancho del pico de entropía, δT_{FWHM} , y (b) figura de mérito RC en función del campo magnético. En ambos casos resulta mejor el film con tratamiento térmico ($LSMO160$) que para el film sin tratamiento térmico ($LSMO160x$).

Por último, para completar esta caracterización, resulta interesante ver lo que ocurre en el caso de transporte eléctrico (figura 3.42), donde existe una gran diferencia entre el comportamiento de las películas delgadas. Se observó que para el caso de $LSMO160x$, el film es aislante en todo el rango de temperatura. Este comportamiento es similar al esperado al caso del $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ ortorrómbico del diagrama de fase de la figura 1.5. Sin embargo, para el caso de $LSMO160$, existe una temperatura de transición metal-aislante $T_{MI} = 200 K$, donde la muestra pasa de un comportamiento aislante a otro metálico. Esta temperatura coincide con la temperatura en donde la curva de magnetización comienza a crecer mientras la temperatura baja (ver figura 3.38). Es en

esta temperatura en la cuál comienza a alinearse los espines de los manganesos de forma FM, favoreciendo el transporte eléctrico.

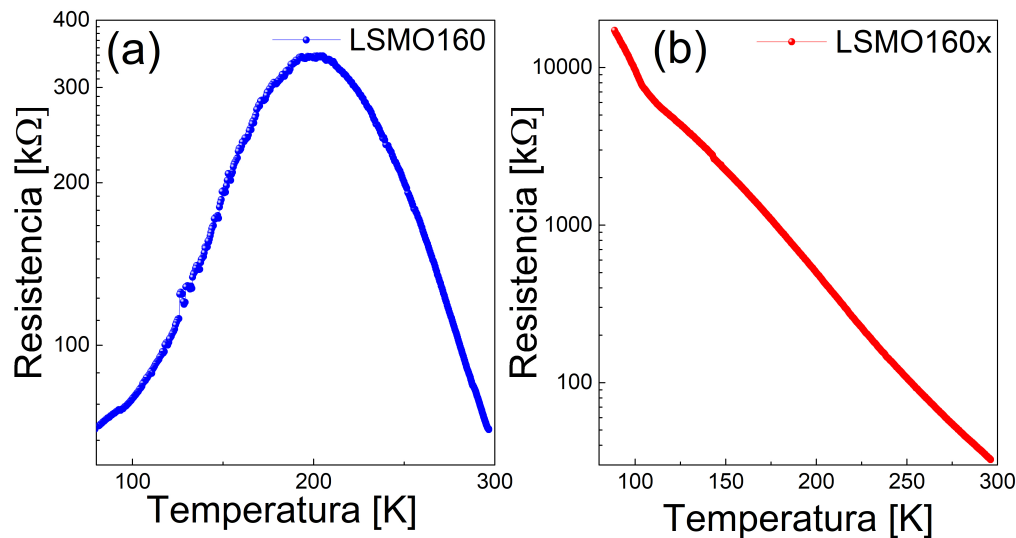


Figura 3.42: Mediciones de transporte eléctrico para las películas delgadas $LSMO160$ y $LSMO160x$. Para el caso con tratamiento térmico post-depósito se ve una transición metal-aislante a 200 K , mientras la muestra sin tratamiento tiene un comportamiento aislante para todo el rango de temperatura medido.

Comparando las películas con y sin tratamiento térmico, se observó que este tratamiento mejora significativamente las propiedades magnéticas de la muestra. Se obtuvo un mayor EMC, una mayor magnetización y un campo coercitivo menor para la muestra con tratamiento térmico post-depósito. A esto hay que agregar que la T_c no cambió con el tratamiento. Comparando los resultados obtenidos, decidimos aplicar un tratamiento térmico a todos los films depositados.

3.4. Estudio del EMC en función del espesor del film

Para completar nuestro estudio del EMC en películas de una sola capa de LSMO, crecimos distintas películas policristalinas donde modificamos el espesor del film. Esto quiere decir, que las condiciones de depósito se mantuvieron idénticas a las utilizadas en las secciones anteriores, a excepción del tiempo de depósito que se modificó para obtener distintos espesores. Nos interesó ver que es lo que ocurre con el espesor en dos casos del diagrama de fase de LSMO que presentan dos situaciones distintas. En $x = 0.12$ ($La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$), tenemos un sistema donde con pequeños cambios en las condiciones de síntesis o de depósito podemos conseguir cambios medibles en las

muestras crecidas. Por otro lado, en $x = 0.25$ ($La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$) el sistema resulta más estable y no esperamos grandes cambios con las condiciones de depósito. Para cada concentración se crecieron tres películas delgadas sobre sustratos de SiO_2 con distinto espesor: 100 nm, 160 nm y 200 nm.

En la parte estructural no encontramos diferencias. Las películas presentan siempre una estructura pseudocúbica con el mismo parámetro $a = 3.88 \text{ \AA}$ como se mostró en las secciones anteriores. Todos los picos que aparecieron en los difractogramas pudieron indexarse por una pseudocúbica, tanto para $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, como para $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

El tamaño de grano promedio fue calculado a partir de imágenes de SEM de la superficie de cada film. La parte izquierda de la figura 3.43 muestra como incrementando el espesor de las películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, los granos que aparecen en la superficie tienen un crecimiento distinto, con una distribución y tamaño de grano levemente distinto entre ellos.

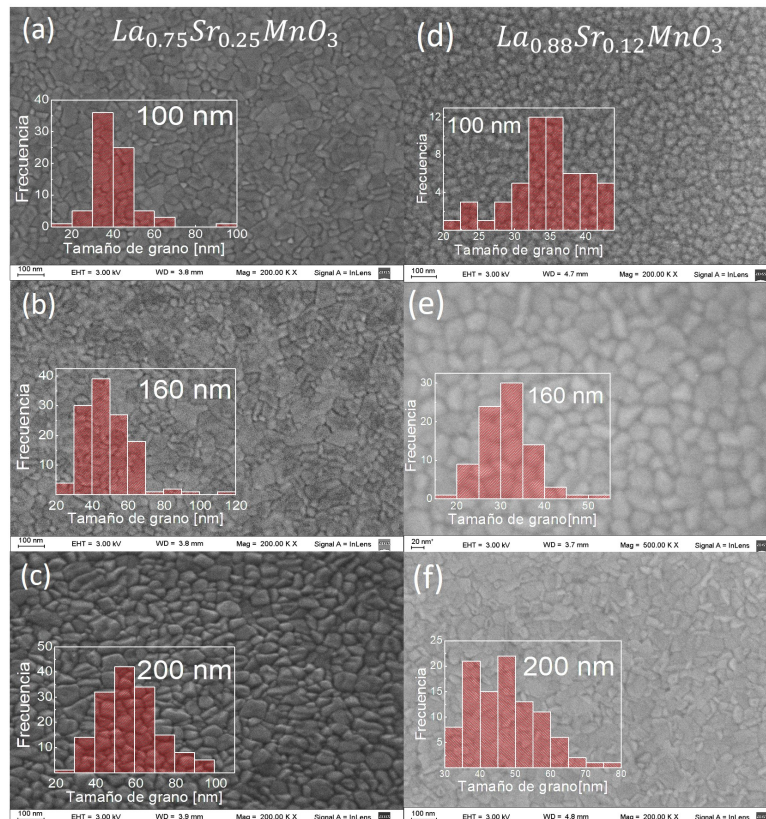


Figura 3.43: Imágenes de SEM de las superficies de las películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ crecidas sobre SiO_2 de (a) 100 nm de espesor, (b) 160 nm de espesor y (c) 200 nm de espesor y para las películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre SiO_2 de (d) 100 nm de espesor, (e) 160 nm de espesor y (f) 200 nm de espesor.

Midiendo el tamaño de cada grano de las imágenes, calculando el promedio y su desviación estándar, podemos caracterizar el crecimiento de las películas delgadas. Para el film de 100 nm de espesor de $x = 0.25$, se obtuvo un tamaño de grano promedio de $(41 \pm 11) nm$. Al aumentar el espesor, en el film de 160 nm se calculó un valor promedio para el tamaño de grano de $(49 \pm 13) nm$ y. Finalmente, el caso de 200 nm presenta un tamaño de grano promedio de $(59 \pm 14) nm$. Si nos basamos en el modelo de zonas de microestructuras de Thornton[90, 91], donde se describe la evolución de microestructuras en función del espesor de la película y el cociente entre la temperatura del sustrato y la temperatura de fusión del material, estamos en una zona de alta movilidad atómica donde el tamaño de grano crece en la superficie, pero los granos de las capas inferiores pueden ser de menor tamaño[92]. En nuestro caso los tamaños de granos en la superficie son comparables entre ellos.

Para el caso de las manganitas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, existe una situación similar en cuanto a la relación entre el espesor y el tamaño de grano. En la parte derecha de la figura 3.43 se muestran las imágenes SEM de la superficie para las películas delgadas de esta concentración. Para el caso de la película de 100 nm , se obtuvo un valor promedio de $(36 \pm 5) nm$, mientras que para la de 160 nm de espesor se estimó un tamaño de grano promedio de $(33 \pm 6) nm$. Para el caso del film de 200 nm de espesor, se obtuvo un tamaño de grano de $(46 \pm 9) nm$. En esta concentración tenemos un tamaño de grano levemente menor que para $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, junto a una menor desviación estándar.

El tamaño de grano juega un rol importante en las propiedades magnéticas de las muestras. En la figura 3.44 se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura para las películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

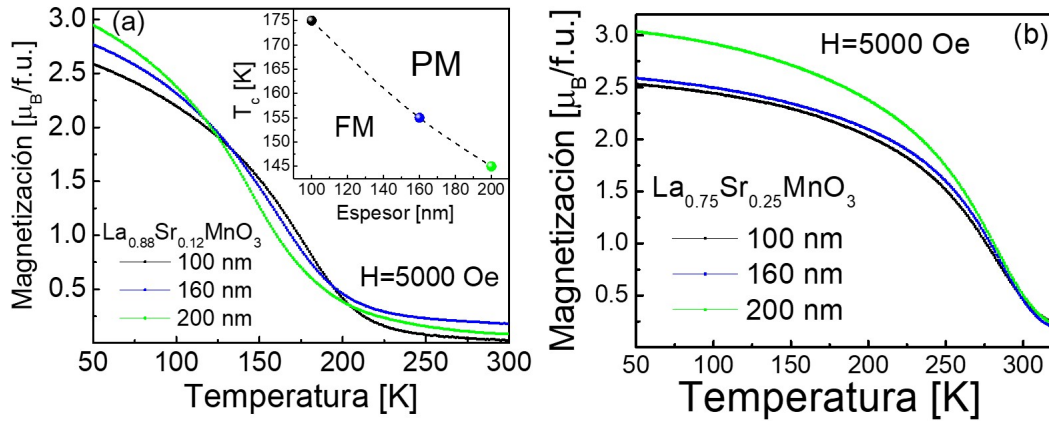


Figura 3.44: Magnetización en función de la temperatura con un campo magnético aplicado de 5000 Oe para las películas delgadas de distinto espesor de (a) $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, donde el espesor modifica la T_c , y (b) $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, donde no se ve cambios de la T_c con el espesor.

En el caso de las películas epitaxiales es conocido que la T_c , depende fuertemente del espesor de la película delgada [93, 84]. En estos sistemas la temperatura de Curie aumenta con el espesor del film, hasta un valor máximo que coincide con la T_c del caso bulk. Sin embargo, este fenómeno es atribuido al cambio que produce el espesor en la anisotropía magnetocristalina, la cual es despreciable para el caso de películas delgadas policristalinas y la dependencia de la T_c con el espesor no es tan clara. La temperatura de Curie es un indicativo de la calidad estructural, morfológica y estequiométrica del film depositado, dada su dependencia con tensiones residuales y no uniformidades [94, 95]. Podemos ver que el espesor tiene un efecto importante en la magnetización de cada film. A temperatura ambiente, las películas están en un estado PM y a medida que bajamos la temperatura del sistema, se produce la transición PM-FM. La temperatura de Curie T_c vemos que depende del espesor para el caso de las muestras de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, mientras que las muestras de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ tienen todas su transición PM-FM centrada en 285 K. En el inset de la figura 3.44.a se muestra la dependencia de la T_c con el espesor de las películas de $x = 0.12$. La relación entre estos parámetros resulta clara, al aumentar el espesor disminuye la T_c , en sentido contrario a lo que ocurre en las películas epitaxiales. Esto puede deberse a una competencia entre las dos estructuras cristalinas posibles para $x = 0.12$, donde al aumentar el espesor del film uno favorece la de menor T_c .

En ambas concentraciones, vemos que la magnetización a 50 K aumenta con el espesor del film, pero se encuentra por debajo del valor teórico. Para $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, su magnetización de saturación teórica es $M_{sat.teo.} = 3.88 \mu_B/f.u.$, mientras que para

$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ este valor es de $M_{sat.teo.} = 3.75 \mu_B/f.u.$. En las películas delgadas policristalinas, podemos pensar a los granos con dos zonas. La primera zona es el núcleo del grano, que es el que realiza la transición de PM a FM, y una segunda zona que es la del borde de grano, la cual rodea al núcleo del grano. Es en este borde de grano donde se acumulan las vacancias de oxígeno y tenemos una capa muerta magnética que no contribuye a la magnetización de la muestra. Si este borde de capa muerta no existiera, la magnetización medida coincidiría con el valor teórico. Para estimar cuál es la dimensión de esta capa, comparamos la magnetización generada por un volumen de grano sin capa muerta con otro volumen de grano con capa muerta. En la figura 3.45 se muestra los espesores calculados de la capa muerta en función del espesor y su importancia con respecto a la parte núcleo del grano.

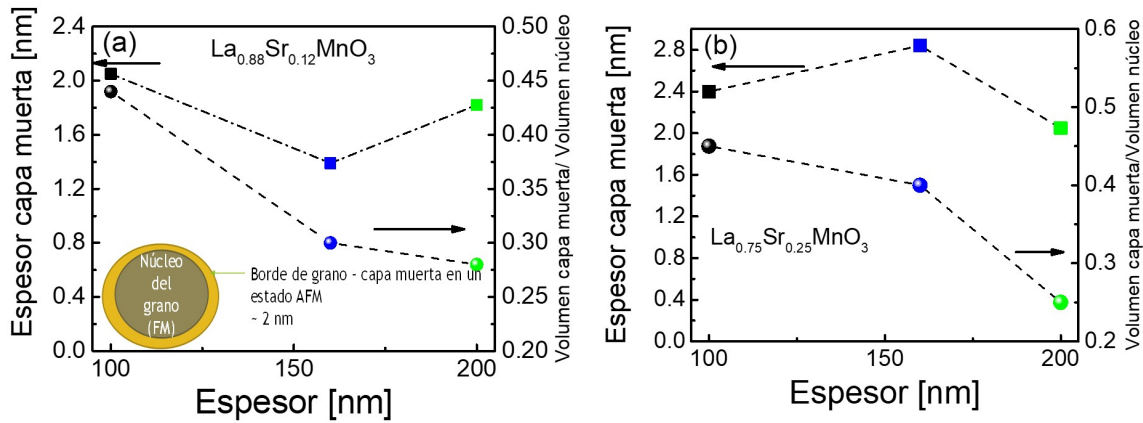


Figura 3.45: Importancia de la capa muerta en el grano de (a) $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y (b) de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. El eje de la derecha muestra la relación entre la capa muerta y el núcleo del grano. Para ambas concentraciones tenemos una de capa muerta de $\sim 2 \text{ nm}$.

Para las dos concentraciones de Sr con las que trabajamos se encontró una capa muerta de alrededor de $\sim 2 \text{ nm}$ de espesor. Este valor de capa muerta fue reportado en otros sistemas similares de LSMO [81, 84]. Mediante el cociente entre el volumen de la capa muerta y el volumen de núcleo FM, podemos inferir cuál es la importancia de la capa muerta dentro del grano. En la figura 3.45.b se muestra que esta relación disminuye desde 0.4 para los films de 100 nm hasta llegar a 0.25 para los films de mayor espesor. Por este motivo es que podemos adjudicar el aumento de la M_{sat} con el espesor a la importancia de la capa muerta dentro del film.

Con respecto al EMC, calculamos el cambio isotérmico de la entropía magnética en función de la temperatura para las seis muestras. Los resultados se muestran en la figura 3.46 para un campo magnético de 30000 Oe.

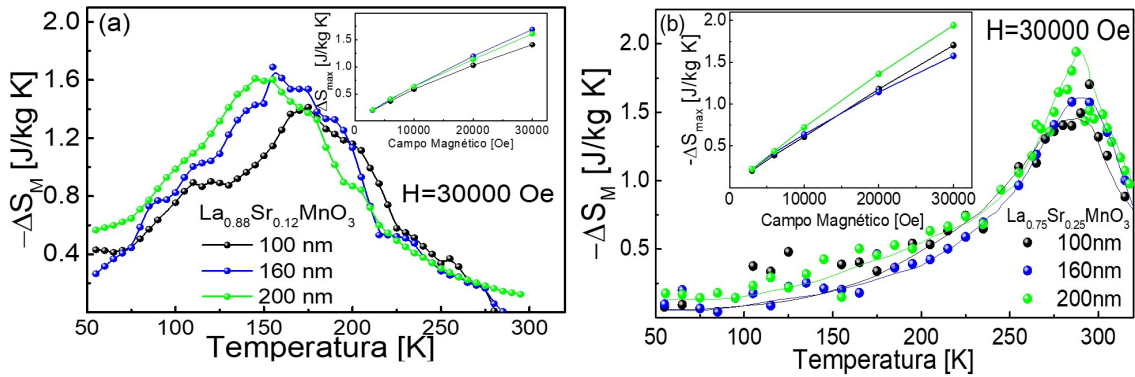


Figura 3.46: Cambio isotérmico de la entropía magnética en función de la temperatura para las películas delgadas de (a) $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y (b) $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. En el inset de cada figura se muestra la dependencia del máximo cambio de entropía magnética con el campo magnético.

Cada película tiene su EMC centrado en su T_c . Para el caso de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, tenemos tres picos centrados en distintas temperaturas. En cambio, para $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ los tres picos coinciden. En los inset de la figura 3.46, se muestra como es el cambio de ΔS_{max} en función del campo magnético para las dos manganitas con las que trabajamos y vemos que los valores obtenidos para esta magnitud son comparables entre los distintos espesores depositados. En cuanto al ancho en temperatura de cada pico, en la figura 3.47 se muestra la dependencia de δT_{FWHM} en función del campo magnético externo.

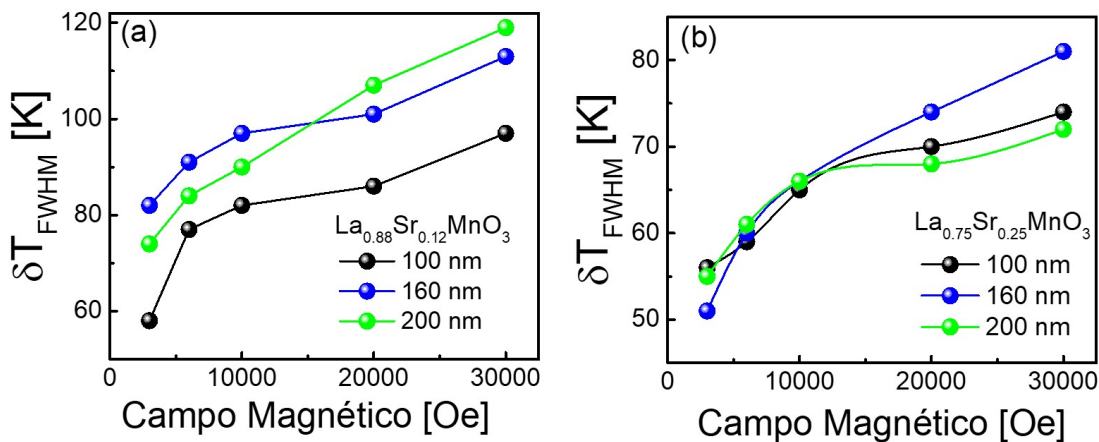


Figura 3.47: Ancho en temperatura a altura media del pico de entropía magnética para las películas delgadas de (a) $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y (b) $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

Las películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ tienen un ancho a altura media δT_{FWHM}

que va desde los 60 K para campos magnéticos de 3000 Oe hasta 120 K para campos magnéticos de 30000 Oe. Este rango de temperatura es menor en los films de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, donde tenemos intervalos desde 50 K para 3000 Oe hasta 80 K para campos magnéticos de 30000 Oe. Este intervalo es el que define los límites de integración de la capacidad refrigerante RC. En la figura 3.48 se muestra la capacidad refrigerante de las películas delgadas en función del campo magnético, y la comparación con el bulk.

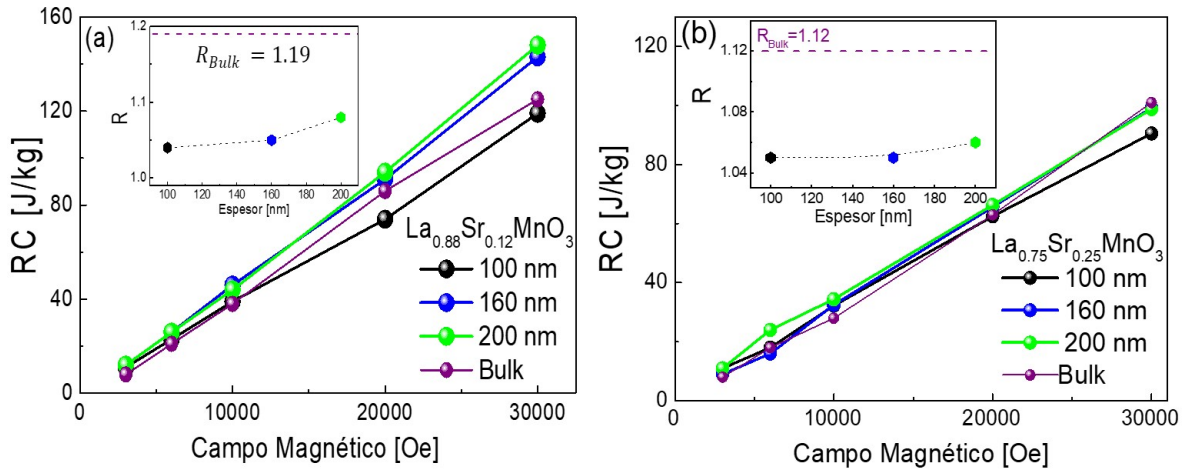


Figura 3.48: Capacidad refrigerante (RC) en función del campo magnético externo para las películas delgadas de (a) $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y (b) $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. Inset: Comparación del exponente R entre los films y el bulk.

El factor de mérito RC aumenta con el espesor del film, como se muestra en la figura 3.48. En las dos manganitas con las que trabajamos en esta sección, vemos que los film de mayor espesor (200 nm) son los que presentan una mayor capacidad refrigerante. Si comparamos el RC de los films a 30000 Oe, con el caso bulk, se ve claramente que para este indicador los films superan de forma considerable el valor obtenido para bulk para los espesores mayores a 100 nm en el caso de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, y es ligeramente menor para $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. Este fenómeno ha sido observado en otras composiciones de manganitas[35], donde para películas delgadas de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ se obtuvo una capacidad refrigerante mayor que el caso bulk.

En los inset de la figura 3.48 se muestra la dependencia del exponente R con el espesor del film. Este exponente caracteriza la dependencia del RCP («relative cooling power») con el campo magnético ($RCP = DH^R$). Los valores obtenidos para las películas son similares entre ellos, siendo ligeramente mayor para el caso de 200 nm de espesor. Sin embargo, este exponente es menor que los obtenidos para las muestras

bulk, lo que nos dice que hay un comportamiento distinto, en términos de esta figura de mérito, en las películas delgadas en relación al bulk.

Como en las secciones anteriores, a modo de resumen se presentan los parámetros característicos del EMC junto a los valores calculados para las figuras de mérito a 30000 Oe .

Espesor [nm]	T_c [K]	$\Delta S_{max} [\frac{J}{kgK}]$	δT_{FWHM} [K]	$RC [\frac{J}{kg}]$	$RCP [\frac{J}{kg}]$	$NRC [\frac{J}{kgT}]$	$TEC10 [\frac{J}{kgK}]$	N
100	175	1.41	97	119	138	39.67	1.39	0.78
160	155	1.69	113	143	191	47.67	1.45	0.8
200	145	1.61	119	148	192	49.33	1.59	0.81

Tabla 3.3: Parámetros característicos del EMC y figuras de mérito para las películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre SiO_2 en función del espesor. Todos los valores fueron calculados a 30000 Oe .

Espesor [nm]	T_c [K]	$\Delta S_{max} [\frac{J}{kgK}]$	δT_{FWHM} [K]	$RC [\frac{J}{kg}]$	$RCP [\frac{J}{kg}]$	$NRC [\frac{J}{kgT}]$	$TEC10 [\frac{J}{kgK}]$	N
100	285	1.7	74	91	126	30.33	1.55	0.78
160	285	1.58	81	99	128	33	1.55	0.8
200	285	1.94	72	99	140	33	1.9	0.81

Tabla 3.4: Parámetros característicos del EMC y figuras de mérito para las películas delgadas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ crecidas sobre SiO_2 en función del espesor. Todos los valores fueron calculados a 30000 Oe .

3.5. Conclusiones del capítulo

En este capítulo estudiamos el crecimiento de películas delgadas de LSMO con dos concentraciones distintas de Sr . El caso de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ nos permitió tener una muestra que en bulk presenta EMC a temperatura ambiente, pero al pasar a film su T_c baja. En cambio, cuando crecimos películas de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, la transición en el bulk se produce por encima de temperatura ambiente, pero en los films el EMC ocurre cerca de 300 K .

Los sustratos que utilizamos fueron SiO_2 , Pt y STO . En los dos primeros vimos un crecimiento del tipo policristalino, mientras que para el $SrTiO_3$ tuvimos un crecimiento epitaxial. Para el caso policristalino, se observó un cambio en la estructura cristalina pasando de romboédrico para el bulk a films con una estructura pseudocúbica. La película epitaxial copió la estructura cúbica del STO .

Al pasar de bulk a film, observamos una temperatura de Curie T_c menor y una transición más suave. Esto es acompañado por una disminución de la magnetización de saturación y en el caso policristalino, donde vimos granos de menor tamaño que el

caso bulk, la aparición de una histéresis magnética a bajas temperaturas. Esto se traduce en un EMC desplazado hacia menores temperaturas que las del bulk (producto de la disminución de la T_c), una reducción del máximo ΔS_{max} y un aumento significativo del intervalo de temperatura en el que el EMC es considerable δT_{FWHM} . Además, comparando las muestras a través de la figura de mérito RC, se obtuvieron valores similares e incluso mayores que el caso bulk en algunos casos.

En cuanto a la presión post-depósito, comparamos dos películas delgadas crecidas en las mismas condiciones, pero con distinto tratamiento térmico post-depósito. Vimos que mientras mayor sea esta presión mejoran las propiedades magnéticas de la muestra, y por ende las propiedades magnetocalóricas. Esto sucede sin cambios en la estructura cristalina del film, ni en su T_c . Finalmente, estudiamos la dependencia del EMC con el espesor del film, viendo que los resultados obtenidos son comparables entre sí, para los tres espesores con los que trabajamos.

El estudio de películas de LSMO nos da una base de partida para la segunda parte de este trabajo. El paso siguiente es combinar ambas composiciones en lo que se conoce como una bicapa, donde podemos combinar el EMC de ambas en un único sistema.

Capítulo 4

Efecto Magnetocalórico en sistemas de bicapas de LSMO

En los capítulos anteriores, estudiamos el Efecto Magnetocalórico (EMC) en películas delgadas de LSMO y vimos que una de las consecuencias de pasar de bulk a film es la disminución del valor máximo de ΔS_{max} y un aumento en el rango de temperatura δT_{FWHM} donde el EMC resulta considerable. Por otro lado, es sabido que variando la concentración de Sr se puede variar la T_c del film dentro de un rango amplio de temperaturas. En particular, nosotros trabajamos en el capítulo anterior con $x = 0.12$ y $x = 0.25$, cuyas T_c son $175 K$ y $285 K$ respectivamente. En este capítulo vamos a combinar las películas delgadas crecidas anteriormente en un único film de dos capas de forma de obtener un sistema más complejo, pero que nos permita ampliar el rango útil de temperatura δT_{FWHM} .

Para ejemplificar esto, pensemos en un material bulk con una transición PM-FM como se muestra en la figura 4.1.a. La transición abrupta da lugar a un pico de entropía magnética bien definido en temperatura. Si depositamos una película delgada de este material sobre un sustrato se obtienen cambios en la magnetización, principalmente una disminución de la T_c y un ensanchamiento de la transición PM-FM. Estos cambios se ven reflejados en las propiedades magnetocalóricas del film, ensanchándose la curva de entropía y disminuyendo su valor máximo, como vimos en los capítulos anteriores donde estudiamos el EMC en sistema de una sola capa.

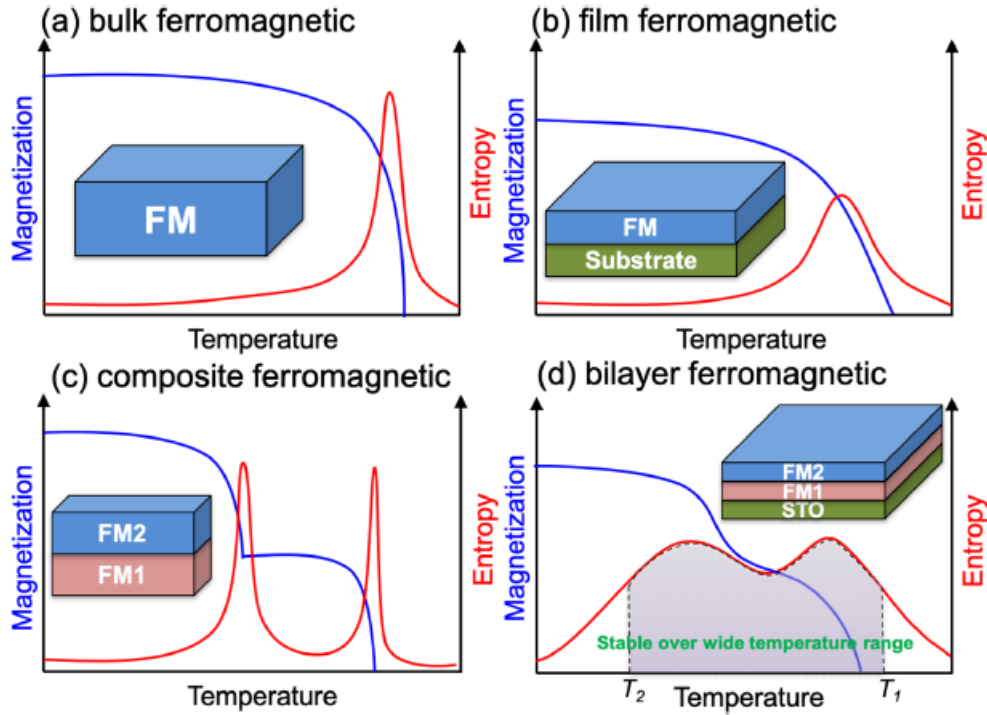


Figura 4.1: (a) para materiales bulk ferromagnéticos tenemos una transición bien definida y un pico angosto y alto. (b) Al pasar a film delgados, se suaviza la transición dando lugar a un pico de entropía magnética más bajo pero más ancho. (c) Si trabajamos con composites, al ser picos de entropía bien definidos, no se superponen totalmente. (d) En películas delgadas, es posible mediante la superposición de los picos de entropía magnética conseguir una región estable de temperaturas. Extraído de la referencia [96].

Una estrategia para obtener un mayor rango de temperatura δT_{FWHM} , sin tener que pasar a películas delgadas, es elaborar composites de materiales magnetocalóricos con diferentes T_c , como se muestra en la figura 4.1.c. Un composite (o material compuesto) es la combinación de dos o más materiales con alguna morfología que le permite combinar sus propiedades físicas. Cómunmente se los denomina así a las mezclas cerámicas de polvos microestructurados. El problema con estos sistemas es que el rango útil de temperatura solo se puede incrementar si las T_c son similares, caso contrario tenemos dos picos de entropía muy separados. Una alternativa posible es crecer sobre un sustrato capas de distintos materiales con distintas T_c . El resultado es una región mas estable de temperatura, donde el efecto magnetocalórico es amplia como se muestra en la figura 4.1.d.

Con este objetivo, en este capítulo, presentamos el estudio de películas bicapas nanocrystalinas de LSMO depositadas sobre sustratos de Si de 0.5 mm de espesor y con $1\ \mu\text{m}$ de SiO_2 . Estas bicapas fueron fabricadas con las composiciones estudiadas

en el capítulo anterior: $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. Los resultados fueron comparados con las películas delgadas de una sola capa y se estudió la importancia del orden de apilamiento de las capas. Las películas bicapas fueron crecidas por la técnica de PLD a una temperatura de depósito $T_{depósito} = 850 K$ y a una presión de O_2 de $0.1 mbar$. El PLD permite usar hasta cinco blancos, haciendo posible depositar multicapas sin necesidad de abrir la cámara para cambiar de composición. Luego del depósito, se dejó enfriando las películas hasta temperatura ambiente a una presión de O_2 de $100 mbar$. La figura 4.2 muestra los films que estudiamos en este capítulo junto a sus espesores.

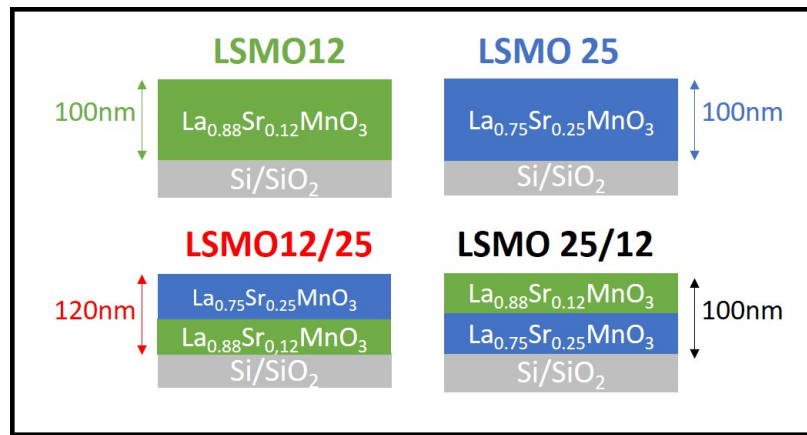


Figura 4.2: Películas bicapas crecidas por PLD y películas de una sola capa con las cuales compararemos los resultados obtenidos.

4.1. Caracterización estructural y morfológica

Mediante difracción de rayos X, determinamos que las bicapas ($LSMO12/25$ y $LSMO25/12$) presentan una estructura pseudocúbica con $a = 3.88 \text{ \AA}$. Este valor coincide con lo que determinado para los films de una sola capa que usaremos como referencia en este capítulo ($LSMO12$ y $LSMO25$). En la figura 4.3 se muestra los difractogramas obtenidos para estas muestras. Para el caso de las bicapas, aparecen algunos picos extra marcados. Los picos marcados con * se corresponden con los picos del difractograma de plata que se puede encontrar en la base ICSD. La plata se utiliza durante el depósito de las películas delgadas para pegar el sustrato al calefactor del PLD. Luego del depósito se limpia la plata que puede quedar pegada a la parte inferior y a los costados de la muestra. Sin embargo, no siempre se elimina totalmente y en algunos casos pueden aparecer algunos picos en el difractograma. El pico que aparece solo en $LSMO25/12$ y se encuentra marcado con #, es un pico que corresponde al sustrato de silicio [97].

Ambos materiales no contribuyen a las propiedades magnéticas o magnetocalóricas de las muestras.

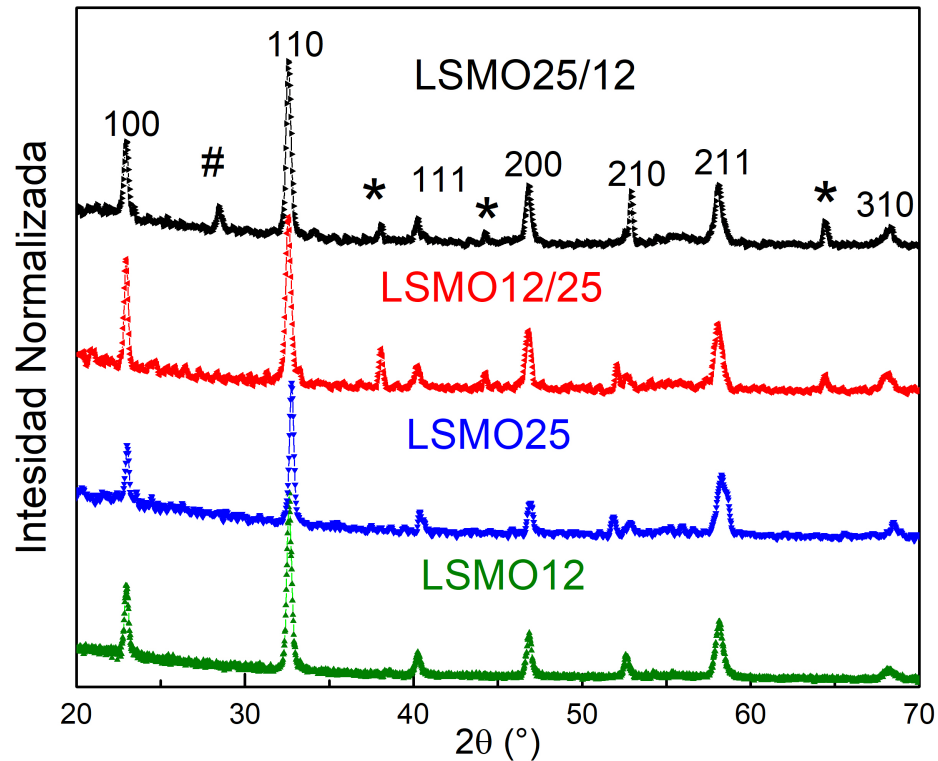


Figura 4.3: Difractogramas de rayos X para las bicapas y para los films de una sola capa. Los picos marcados con * son de la plata que se usa para pegar el sustrato al calefactor del PLD. El pico marcado # es un pico del sustrato de *Si*.

Los espesores de los films fueron determinados mediante reflectometría de rayos X. A partir de los máximos y mínimos de los batidos, se obtuvo un valor de 100 *nm* para todos los films excepto para *LSMO12/25* que tiene un espesor de 120 *nm*. Estos espesores fueron comprobados por SEM. En la figura 4.4 se muestran las cuatro reflectometrías.

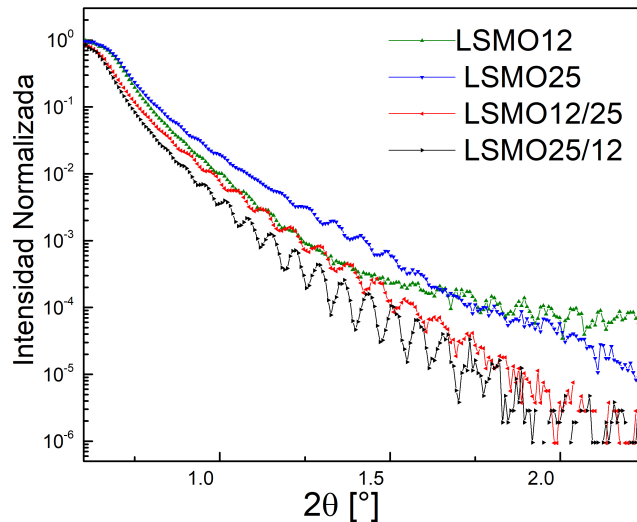


Figura 4.4: Reflectometrías para las películas delgadas de una y dos capas.

Comparando el decaimiento de cada muestra, vemos que *LSMO25* cae más rápido que *LSMO12*, siendo esto una señal de una mayor rugosidad de la capa de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$. Para el caso de las bicapas, ambas presentan una rugosidad similar, pero con batidos de mayor amplitud en *LSMO25/12*. Las cuatro películas tienen ángulo crítico similar que se encuentra alrededor de $2\theta_c \simeq 0.7^\circ$. Esto se debe a que la densidad electrónica es muy similar para ambas concentraciones y no podemos distinguir entre ellas por esta técnica. Por este motivo, los espesores hallados por XRR para las bicapas son los espesores totales (la suma de los espesores de ambas capas).

Mediante la técnica SEM, figura 4.5, se comprobó que el crecimiento fue del tipo policristalino, con un tamaño de grano promedio de $(32 \pm 6) \text{ nm}$ para *LSMO12/25* y $(43 \pm 5) \text{ nm}$ para *LSMO25/12*. Estos valores son consistentes con los obtenidos para las películas de una sola capa, donde se obtuvo un tamaño de grano de $(36 \pm 5) \text{ nm}$ para *LSMO12* y de $(41 \pm 11) \text{ nm}$ de tamaño de grano promedio para *LSMO25*. Comparándolo con el caso bulk, donde el tamaño de grano es mayor a los 200 nm , podemos pensar que las películas tienen un tamaño de grano promedio de 35 nm y esta diferencia con el bulk da origen a muchos de los cambios en las propiedades magnéticas. Este hecho tiene una gran relevancia en la magnetización medida, ya que la relación entre el borde de grano y el núcleo ferromagnético resulta mayor que en el caso bulk.

Los espesores obtenidos por XRR fueron confirmados por SEM, midiéndolos en imágenes transversales del film, como la que se muestra en la figura 4.5.a. Nuevamente, al tener una densidad muy similar, no podemos distinguir entre las dos capas que com-

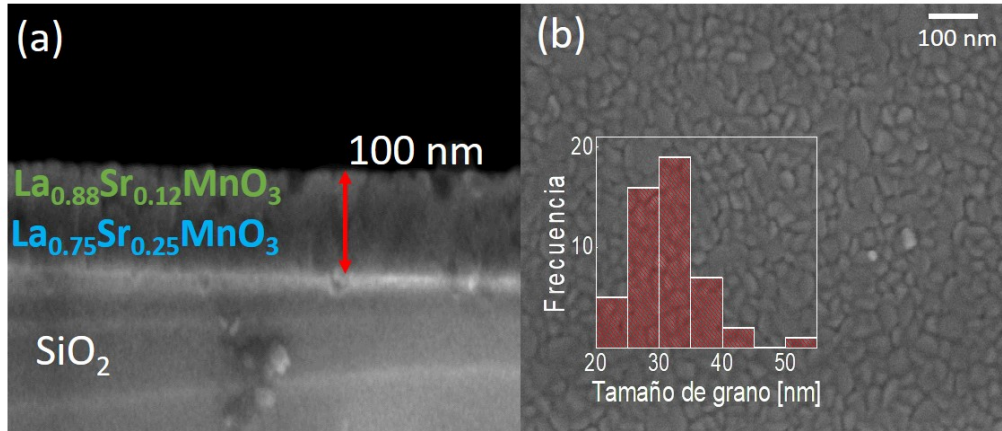


Figura 4.5: Imágenes SEM de la superficie de las películas multicapas. (a) Imagen transversal de la película bicapa *LSMO*25/12. Se observa una continuidad entre una capa y la otra. (b) Imagen de la superficie de la película bicapa *LSMO*12/25. Se pudo comprobar el crecimiento policristalino de los mismos.

ponen el sistema. Como el tiempo de depósito fue el mismo para cada capa, podemos estimar que del espesor total la mitad corresponde a la capa de $x = 0.12$ y la otra mitad a $x = 0.25$.

4.2. Caracterización magnética

Anteriormente cuando estudiamos las películas delgadas de una sola capa encontramos una única transición PM-FM. Para el caso de *LSMO*12, la T_c en la cuál esto ocurría era de 175 K , mientras que para *LSMO*25 está temperatura es mayor y cercana a $T_{amb}(T_c = 285\text{ K})$. Cuando combinamos estos films en uno solo de dos capas, uno espera tener dos transiciones centradas en las T_c de cada material. Eso es lo que se observa en la figura 4.6, donde se muestran las curvas de magnetización en función de la temperatura para los cuatro films a un campo magnético externo de $H = 1000\text{ Oe}$. Para poder comparar mejor las curvas entre ellas, cada una fue normalizada por la magnetización que tiene a 50 K .

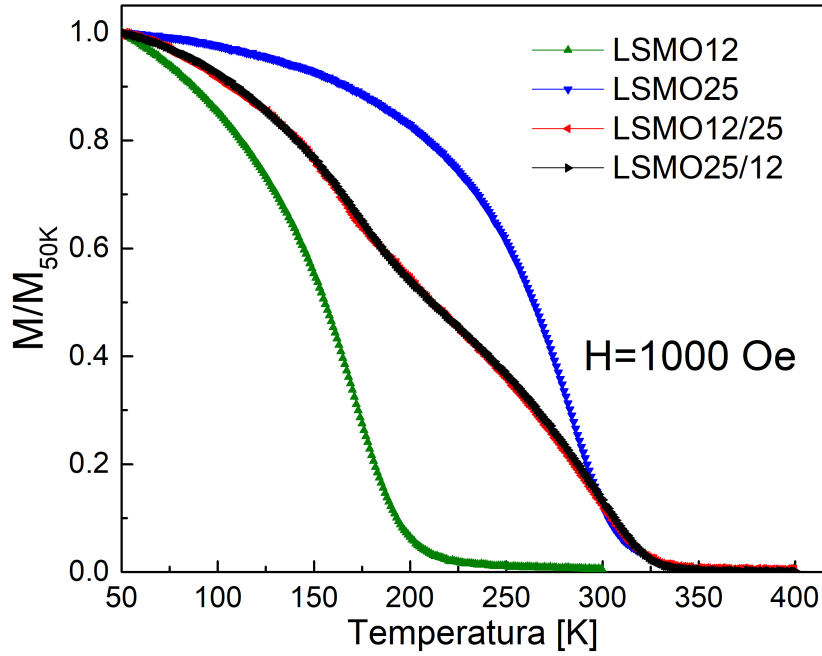


Figura 4.6: Magnetización, normalizada a su valor en 50 K , en función de la temperatura para las cuatro películas delgadas para un campo magnético externo $H = 1000\text{ Oe}$.

La magnetización obtenida para las bicapas resulta ser, a simple vista, una suerte de promedio entre las magnetizaciones de cada una de las capas que las componen. Cada capa contribuye a la magnetización total en el rango de temperatura en el cual se encuentra su transición. Esto quiere decir que si comenzamos a medir desde 400 K , lo primero que vemos es un estado paramagnético en ambas capas. A partir de 330 K , los espines en la capa correspondiente a $x = 0.25$ comienzan a alinearse ferromagnéticamente con el campo externo, y en cuando llegamos a la $T_c = 295\text{ K}$ tenemos el máximo cambio en la magnetización. Mientras esto ocurre, la capa que corresponde a $x = 0.12$ permanece paramagnética. Esta capa comenzará a transicionar a un estado ferromagnético a partir de 200 K y el máximo en la derivada $\frac{\partial M}{\partial T}$ se da en la $T_c = 175\text{ K}$. Para temperaturas menores, lo que tenemos es un film con las dos capas en estado FM. Una forma más clara de apreciar esto es observando la dependencia de la derivada de magnetización con respecto a la temperatura, en la cual los máximos se asocian con los valores de la T_c para cada capa. La figura 4.7 muestra $\frac{\partial M}{\partial T}$ en función de la temperatura a $H = 1000\text{ Oe}$ para los cuatro films estudiados en esta sección.

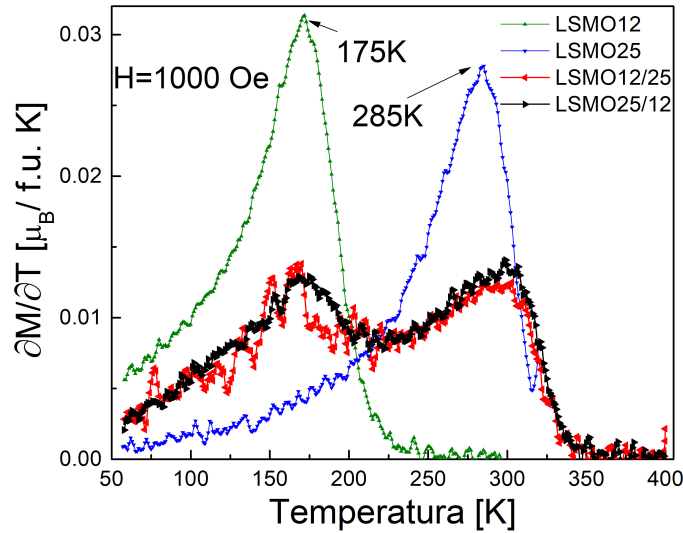


Figura 4.7: Derivada de la magnetización respecto de la temperatura para un campo magnético externo de 1000 Oe . Los films multicapas presentan dos transiciones PM-FM, cada una centrada en la T_c de cada capa.

Lo primero que se observa es una disminución importante en el máximo de la derivada en las dos T_c . Esto se debe a que al normalizar las bicapas estamos dividiendo por el volumen total, que está compuesto por una mitad de volumen que corresponde a la capa donde ocurre la transición y la otra mitad que continua en un estado PM o con la transición ya completada. Comparando los máximos en las bicapas, se puede ver que las transiciones tienen la misma magnitud lo que corrobora la idea de que cada capa tiene la mitad del espesor total. Observando la figura 4.7, existe una zona intermedia, entre 200 K y 250 K en la cual $\frac{\partial M}{\partial T}$ presenta pocos cambios en su magnitud. Esta zona se encuentra en el intervalo de temperatura en el cual la capa correspondiente a $x = 0.25$ ya transicionó casi completamente, y la capa correspondiente a $x = 0.12$ está comenzando a pasar a un estado FM. Algunos autores definen este tipo de zonas como «table-like» [98, 99], zonas donde el EMC se comporta de forma constante en un intervalo de temperatura.

En términos de la importancia del orden de apilamiento entre las capas, las figuras 4.6 y 4.7 muestran que se obtienen curvas idénticas de manera independiente de cual sea la capa superior y la capa inferior. En términos de la dependencia de la magnetización en función de la temperatura, las curvas medidas son idénticas para *LSMO12/25* y para *LSMO25/12*. De igual forma, el orden de las capas no modifica la dependencia de la transición con la temperatura. Finalmente, resta entender si la magnetización de

las bicapas es directamente la suma de las contribuciones magnéticas de cada lámina por separado, o existe algún efecto de interacción magnética entre ellas. Para esto, en la figura 4.8 comparamos las magnetizaciones obtenidas con la curva promedio entre *LSMO12* y *LSMO25*.

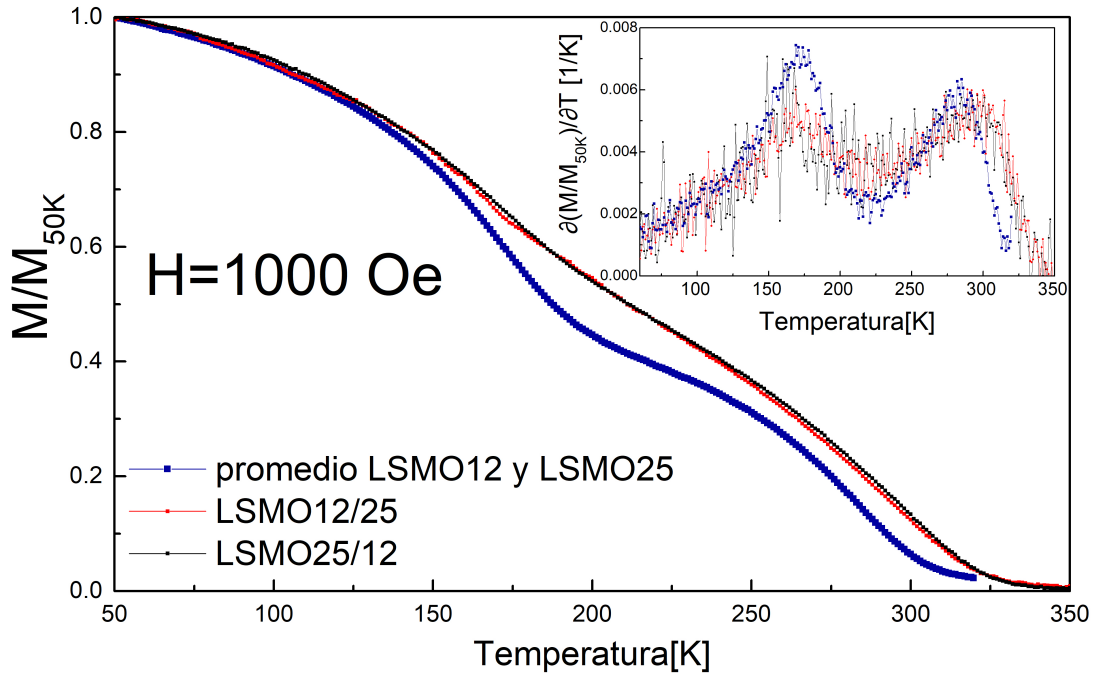


Figura 4.8: Comparación entre el promedio de las curvas medidas para *LSMO12* y *LSMO25* y las bicapas. Se observa que la transición es más suave de lo que se esperaba. Inset: derivada de la magnetización en función de la temperatura.

La curva promedio graficada en color rosa representa la curva que esperábamos ver al combinar las dos capas, un promedio entre las magnetizaciones de cada capa individual. En esta curva promedio, las transiciones se ven más claramente donde ocurren, lo que se corresponde con picos levemente más angostos en la derivada que se muestran en el inset de la figura 4.8, mientras que el resultado obtenido en las bicapas son transiciones más suaves, donde se mezclan las dos transiciones PM-FM. Este fenómeno de lograr ensanchar el intervalo de temperatura donde ocurre la transición es algo que ya se había observado previamente cuando comparamos sistemas bulk y películas delgadas y es uno de las principales ventajas de los films en términos del EMC. De la misma forma, pensando en porcentaje del volumen de la muestra que se alinea ferromagnéticamente, si partimos de 350 K y enfriamos, las multicapas presentan una mayor magnetización que la curva promedio. Esto puede deberse a que la capa que ya transicionó, aumenta al campo magnético efectivo que «ve» la otra capa, ayudando a una mayor cantidad

espines a alinearse FM.

Continuando con el estudio de la dependencia de la magnetización de las bicapas con respecto al campo magnético externo, en la figura 4.9 se comparan tres casos: a 280 K , 150 K y 50 K . Cada una de estas temperaturas corresponde a una situación distinta dentro del comportamiento magnético de las bicapas. Para el caso de $T = 280\text{ K}$, se puede ver como *LSMO25* ya presenta un comportamiento FM por estar a una temperatura por debajo de su T_c . Lo opuesto ocurre para *LSMO12*, cuya T_c está muy por debajo de 280 K y se encuentra en un estado PM. En las bicapas, tenemos que solamente la capa correspondiente a $x = 0.25$ se encuentra en un estado ferromagnético, por lo que su magnetización está por debajo de la *LSMO25*.

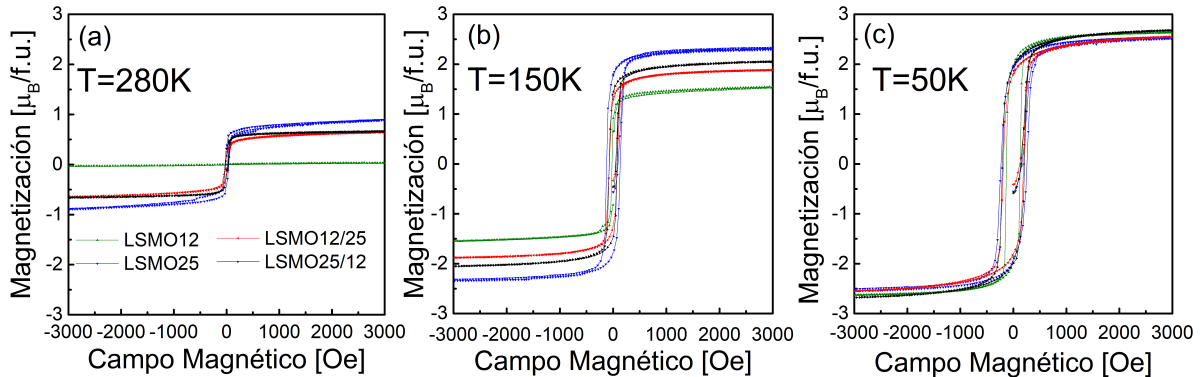


Figura 4.9: magnetización en función campo magnético externo para $T = 280\text{ K}$, 150 K y 50 K . Se observa como las multicapas alcanzan un estado FM a medida que se produce la transición en cada una de las capas.

Si bajamos la temperatura hasta 150 K , la situación para *LSMO12* cambia porque ahora estamos por debajo de su T_c . Esta muestra cambia su comportamiento de PM a FM, como puede verse en la forma de la curva en la figura 4.9.b. Para las bicapas, la capa que corresponde a la concentración $x = 0.25$ ya se encuentra prácticamente en un estado FM, pero la capa correspondiente a $x = 0.12$ está transicionando (y ya se encuentra por debajo de la T_c , que es donde tenemos el mayor cambio) por lo que tenemos que su magnetización se acerca a la de la película *LSMO25*.

Finalmente a 50 K , ya tenemos a *LSMO12* y *LSMO25* con sus transiciones PM-FM completas para ambas películas. Lo mismo pasa con las bicapas, donde ambas capas sabemos que están en un estado FM. En este caso vemos como las cuatro curvas de magnetización en función del campo magnético se superponen. No obstante, las curvas son diferentes, evidenciando que existen diferencias entre algunas de sus propiedades magnéticas, siendo la histéresis magnética la más fácil de observar. El análisis que

utilizamos previamente de calcular una curva promedio de las $M(T)$ para $LSMO12$ y $LSMO25$, podemos llevarlo a cabo con las $M(H)$. En la figura 4.10 se muestra la comparación entre esta curva promedio y las bicapas.

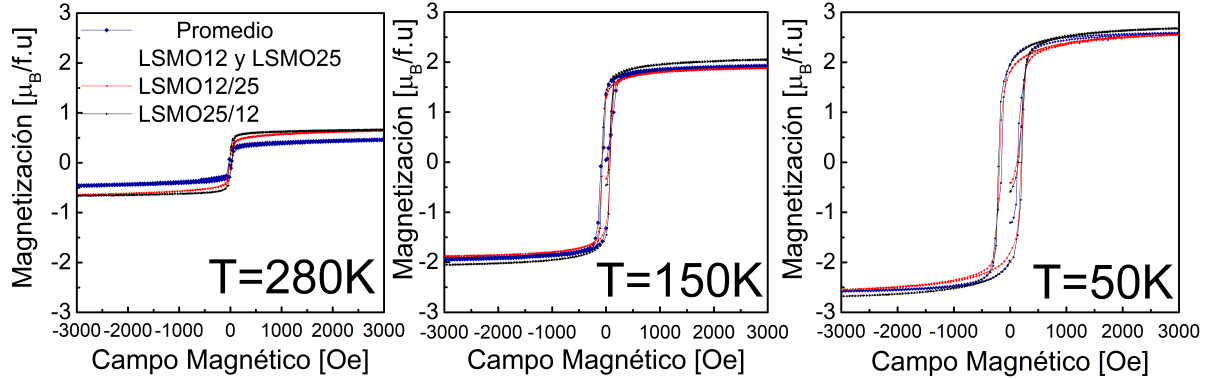


Figura 4.10: Comparación entre una curva promedio de $LSMO12$ y $LSMO25$ con las bicapas $LSMO12/25$ y $LSMO25/12$.

La curva promedio entre $LSMO12$ y $LSMO25$ nos da una idea de como sería una película bicapa de estos materiales donde no hay ningún tipo de interacción entre ambas capas. Esto nos permite comparar las bicapas con un caso extremo. En el caso de las curvas $M(H)$, vemos que a temperatura ambiente la curva promedio se encuentra con una magnetización menor que las bicapas. Esto sugiere que tenemos una interacción entre la capa FM (correspondiente a $x = 0.25$) y la capa PM ($x = 0.12$). Bajando en temperatura, esa interacción se vuelve cada vez menos relevante, por ejemplo como se ve a $150 K$ donde la diferencia entre bicapas y curva promedio resulta muy pequeña. Finalmente para $T = 50 K$, no vemos prácticamente diferencia entre las tres curvas.

Lo que ocurre en las bicapas con el campo coercitivo y la histéresis magnética resulta interesante. En las películas delgadas de una sola capa que utilizamos como referencia, el campo coercitivo es pequeño, pero no despreciable y se encuentra en valores entre $150 Oe$ y $250 Oe$. $LSMO25$ presenta una histéresis mayor que $LSMO12$, como se muestra en la figura 4.11. Uno podría esperar que como las bicapas están compuestas de dos capas de distinto material, cada capa tenga su propio campo coercitivo. Sin embargo, lo que se observa es que las bicapas presentan un campo coercitivo intermedio entre los campos coercitivos de $LSMO12$ y $LSMO25$. Por un lado, se logra un menor valor en H_c comparado con el caso de $LSMO25$, pero este valor es mayor que el caso de $LSMO12$. Sin embargo, los valores obtenidos resultan pequeños para los valores de campo magnético externo que se utilizan en dispositivos basados en EMC. En el rango entre $200 K$ y $240 K$, donde teníamos un valor de $\frac{\partial M}{\partial T}$ casi constante, los valores de

campo coercitivo son bajos, entre 40 Oe y 60 Oe . A temperatura ambiente, el campo coercitivo resulta nulo.

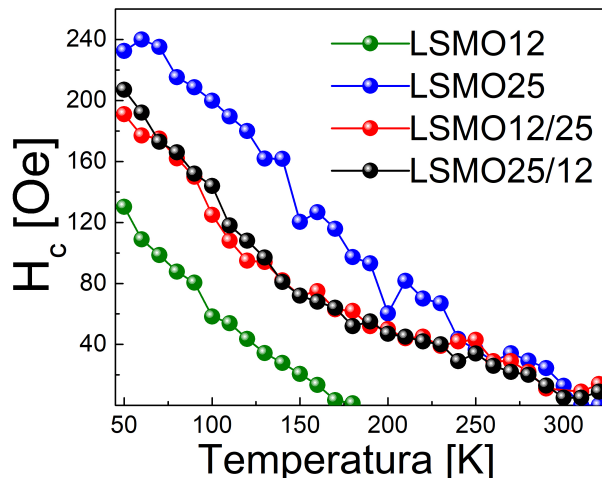


Figura 4.11: Campo coercitivo (H_c) en función de la temperatura para las bicapas y los films de referencia. Las bicapas presentan un campo coercitivo intermedio entre los films de una sola capa.

Como en las muestras policristalinas, estudiadas en los capítulos anteriores, la presencia de granos resulta importante en las propiedades magnéticas de las muestras. El tamaño de grano promedio de los films es muy inferior al tamaño de grano del bulk con el cual crecimos las películas. Esto se traduce en una magnetización de saturación menor que la teórica, como se muestra en la figura 4.12. Como las bicapas están compuestas de una capa de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ (con una magnetización de saturación teórica de $3.88 \mu_B/f.u.$) y otra capa de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ (con una magnetización de saturación teórica de $3.75 \mu_B/f.u.$), les asignamos una M_{sat} teórica que resulta del promedio entre estas dos últimas, $3.815 \mu_B/f.u.$. Los valores medidos en las bicapas se alejan mucho de este valor. Esta diferencia es atribuida al desorden magnético dentro del borde de grano, producto de una capa muerta magnética que hemos estimado de unos $2 nm$. La superficie del grano favorece la presencia de vacancias de oxígeno, dando lugar a interacciones antiferromagnéticas $Mn^{+2} - Mn^{+2}$, que compiten con la interacción ferromagnética proveniente del doble intercambio. De forma experimental, esta capa muerta magnética se evidencia comparando curvas de magnetización ZFC con FCW, como se muestra en la figura 4.13.

Cuando comparamos las curvas «zero-field cooling» con las curvas «field-warming», existe una diferencia a bajas temperaturas que resulta importante. En la figura 4.13,

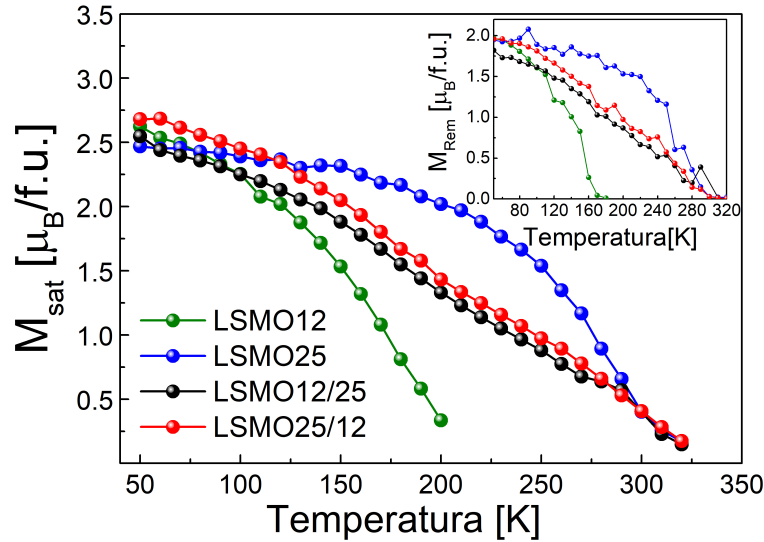


Figura 4.12: Magnetización de saturación en función de la temperatura.

la magnetización se encuentra normalizada con su valor medido a 10 K , de manera de comparar más fácilmente las curvas. En esa temperatura, la magnetización medida en el caso ZFC es un 30% del valor correspondiente al caso de la curva FCW. Esta diferencia radica en la forma en la cual se realiza cada medición. Para el caso FCW, la muestra es enfriada desde 350 K con el campo aplicado hasta 10 K (FC). Una vez alcanzada esta temperatura, comenzamos a medir la FCW. Para el caso ZFC, la muestra se enfría sin campo magnético aplicado hasta 10 K , y en esa temperatura se aplica el campo. Esto hace que sea más difícil alinear la magnetizaciones de los granos con el campo magnético. Para evitar confusiones, el pico que se observa en las cuatro muestras a 50 K , no es parte de las mismas, sino que es un efecto conocido que aparece en algunos MPMS[100] producto de la presencia de oxígeno dentro de la cámara. A esta temperatura el O_2 presenta una transición AFM. De todas maneras, esto es un efecto ajeno a las muestras que estamos estudiando.

La diferencia entre ambas curvas decrece a medida que la temperatura aumenta. La curva ZFC alcanza un máximo que para el caso de *LSMO12* se encuentra en 85 K y para *LSMO25* es de 215 K . Para el caso de las multicapas es nuevamente un valor intermedio (150 K) entre las temperaturas que corresponden a los films de una sola capa. Para temperaturas mayores que este máximo, las curvas ZFC y FCW coinciden totalmente.

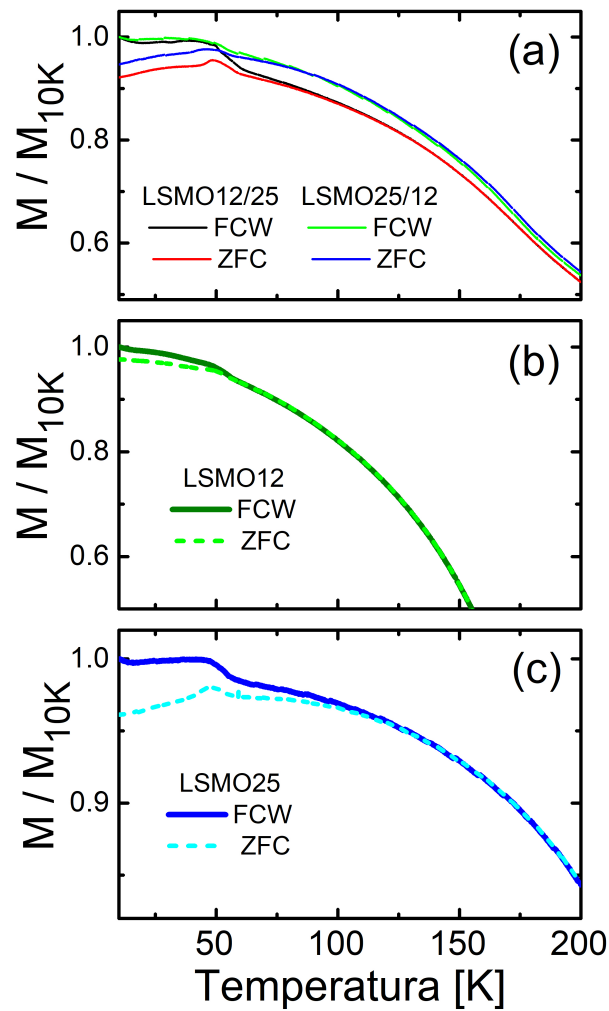


Figura 4.13: Comparación entre curvas ZFC y FCW para las bicapas y los films de referencia.

4.3. Propiedades magnetocalóricas de las multicapas

A partir de las mediciones, hechas a diferentes temperaturas, de magnetización en función del campo magnético se determinó la variación de entropía magnética para las bicapas. En la figura 4.14 se muestra los resultados obtenidos para $H = 3000 \text{ Oe}$.

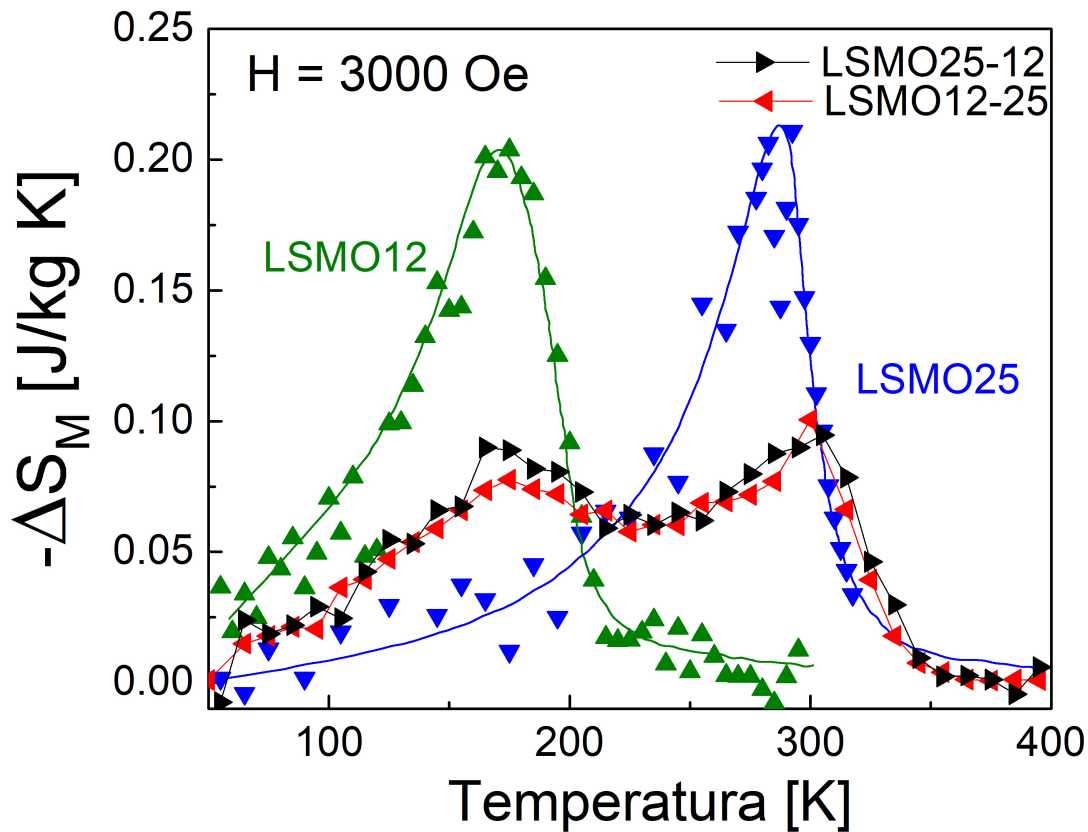


Figura 4.14: Cambio de la entropía magnética en función de la temperatura para $H = 3000$ Oe. Las bicapas presentan un pico de entropía centrado en cada una de las T_c de las capas que lo componen.

Como se mostró en los capítulos anteriores, los films de una sola capa de manganita presenta un pico único de ΔS_M centrado en su T_c . Por fuera de ese pico la variación de entropía magnética es muy baja. Al estar compuestas de dos capas de manganitas con distinto dopaje, y por ende distinta T_c , las bicapas presentan dos picos de ΔS_M , cada uno centrado en dicha temperatura. En comparación con el caso de una sola capa, las multicapas presentan valor menor de ΔS_{max} debido a que a esa temperatura solo la mitad del volumen de la muestra se encuentra transicionando de PM a FM. Si normalizáramos con el volumen en transición, la magnitud del cambio de entropía magnética sería aproximadamente el doble, y sería muy cercano al caso de una sola capa.

Con respecto al ancho de los picos, que representa el rango de temperatura en el cual el EMC es considerable, tenemos una mejora con respecto a los films de una capa.

Cuando pasamos de bulk a film, teníamos un ensanchamiento del pico de ΔS_M , a expensas de una reducción en la altura del máximo. Cuando comparamos las bicapas con los films de una única capa, ocurre algo similar, pero este ensanchamiento se produce por la superposición de los dos picos presentes y ya no a expensas de ΔS_{max} . De una manera más formal, la definición de δT_{FWHM} es para una única Gaussiana centrada en la T_c , y el ancho a altura media se define como el intervalo cuyos límites inferior y superior son las temperaturas en las cuales ΔS_{max} cae a la mitad de su valor. En el caso de las bicapas, definimos de la misma forma δT_{FWHM} y tomamos como límite inferior la temperatura en la cual el ΔS_{max} del pico de 175 K cae a la mitad (esto es en 125 K) y el límite superior como la temperatura en la cual el ΔS_{max} del pico de 300 K cae a la mitad (esto es en 325 K). Esta definición es la que se puede encontrar en la literatura de composites y films de más de una fase [101, 102, 96].

Otra opción para analizar los picos consiste en separarlos y estudiarlos como Gaussianas. Este camino fue tomado por Mottaghi et al [85] para analizar el cambio de entropía magnética en un sistema de unos pocos nanómetros (7 nm) de LSMO crecido epitaxialmente sobre STO. La presencia de una capa muerta magnética en la interfaz con el sustrato provoca la aparición de un pico adicional en el cambio de entropía magnética ΔS_M para este sistema. El autor separa los dos picos y los ajusta por dos Gaussianas permitiendo calcular cual es la proporción de cada fase en el sistema. Aplicando este análisis a nuestra bicapas pudimos comprobar que el porcentaje de cada concentración es cercano al 50%. Para LSMO12/25 obtuvimos 51% de $x = 0.12$ y 49% de $x = 0.25$, mientras que para LSMO25/12 se obtuvo 50% y 50% respectivamente.

Por otro lado, como vimos en la figura 4.7, donde se mostraba la derivada de la magnetización en función de la temperatura, en ΔS_M también existe un intervalo de temperatura, donde esta cantidad se mantiene constante. Este intervalo de temperatura se encuentra entre 200 K y 250 K y resulta una opción muy interesante para pensar dispositivos de refrigeración magnética basados en este tipo de materiales. Incluso se podría utilizar otras dos concentraciones de Sr , de manera de centrar este intervalo de temperatura a 300 K.

La tabla 4.1. sintetiza los parámetros más importantes que caracterizan las curvas de entropía magnética.

La capacidad refrigerante (RC) es la figura de mérito que más se utiliza para cuantificar cuán interesante es un sistema para refrigeración. Esta cantidad representa cuanto calor es transferido desde una fuente fría a una fuente caliente en un refrigerador ideal. Las temperaturas de la fuente fría y la fuente caliente coinciden con los extremos del intervalo donde se calcula δT_{FWHM} , definiendo el rango de temperatura donde este

Muestra	T_c [K]	$-\Delta S_{max}$ [J/kgK]	δT_{FWHM} [K]	RC [J/kg]	RCP [J/kg]	NRC [$\frac{J}{kgT}$]	TEC10 [$\frac{J}{kgK}$]
LSMO12	175	0.2	73	12	14.6	40	0.2
LSMO25	295	0.21	60	11	12.6	36.67	0.2
LSMO12/25	175/300	0.09/0.09	200	14	18	46.67	0.08/0.1
LSMO25/12	175/300	0.09/0.09	200	15	18	50	0.09/0.09
Bulk 0.12	290	0.47	27	10	12.7	33.33	0.35
Bulk 0.25	345	0.55	21	8	11.55	26.67	0.49

Tabla 4.1: Comparación entre las T_c , ΔS_{max} , δT_{FWHM} y factores de mérito para las cuatro películas delgadas y los bulks. Como las bicapas presentan dos picos bien definidos, tomamos el límite inferior de temperatura del pico de 175 K y el límite superior del pico de 300 K como intervalo para δT_{FWHM} .

material puede utilizarse para refrigeración magnética. En el caso de las bicapas, tenemos un aumento importante de este intervalo, lo que se ve reflejando en una mayor capacidad refrigerante. A pesar de que por efectos de la normalización en volumen se reduce ΔS_{max} , el incremento en este intervalo de temperatura da lugar a un RC mayor, mejorando las propiedades magnetocalóricas de estos materiales.

Si bien vimos que el RC mejora respecto a las películas de una única capa, también podemos compararlo con el caso de dos capas de las manganitas de distintas concentraciones sin interacciones entre ellas. En la figura 4.15 se muestra la comparación entre la curva promedio de LSMO12 y LSMO25 para la variación de entropía magnética, y la bicapa LSMO25/12.

Lo que nos muestra esta comparación es que el cambio máximo ΔS_{max} se ve reducido en nuestras bicapas, respecto de la curva promedio. Sin embargo, en la zona intermedia entre 200 K y 250 K, se ve un aumento del EMC. Esto sumado a un ensanchamiento de la curva por el ligero cambio del T_c del segundo pico llevan a una diferencia del RC de ambas curvas. Para el caso promedio se obtuvo un valor de RC de 12.5 J/kg, el cual es menor al obtenido para la bicapa LSMO25/12 que es de 15 J/kg. Esto nos dice que efectivamente esta estrategia de crecimiento mejora las propiedades magnetocalóricas de la muestra.

Existe otra estrategia para lograr este mismo efecto que es el uso de composites, materiales bulk mezclados heterogéneamente formando un único compuesto. Pekala et al.[103] estudiaron composites de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ preparados por sol-gel. Estos composites se estudiaron en dos casos particulares: policristalino con tamaño de grano de promedio de ~ 120 nm y el caso nanocrystalino con tamaño de grano de ~ 30 nm. Este último caso, presenta un tamaño de grano muy similar al observado en nuestras multicapas, por lo que resulta de interés para comparar ambos sistemas. En

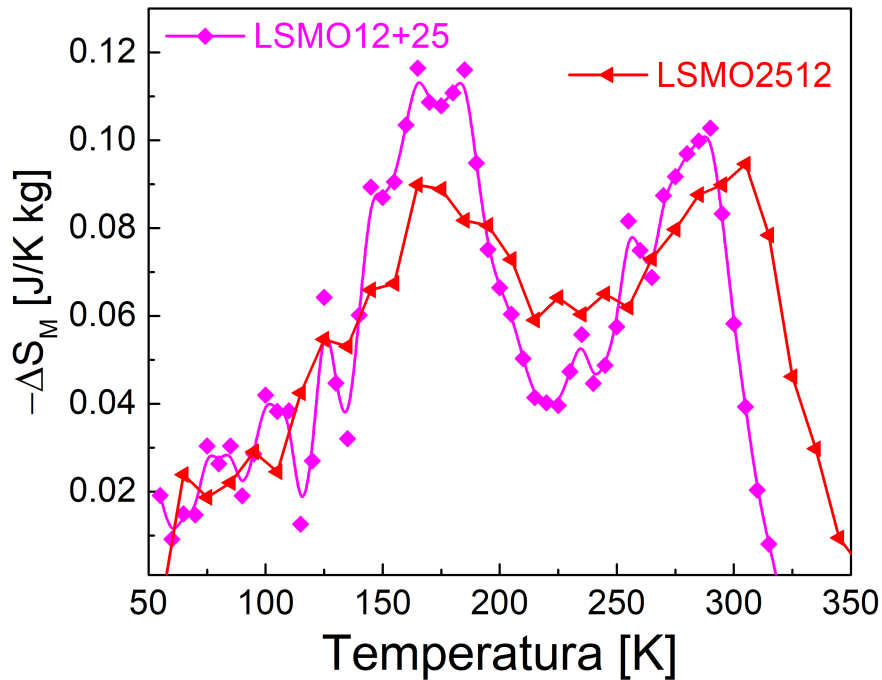


Figura 4.15: Comparación entre la curva promedio de *LSMO12* y *LSMO25* con la bicapa *LSMO25/12* para el cambio de entropía magnética.

la figura 4.16 reproducimos el cambio de entropía magnético para estos composites.

Como se puede ver en la figura 4.16, el composite policristalino presenta dos picos de ΔS_M bien definidos mientras que el caso nano se ve un pico muy ancho en un intervalo de temperatura muy grande. Comparando con las bicapas, a pesar de tener un tamaño de grano similar al caso nano, nuestros resultados son mucho más similares al caso policristalino con picos bien definidos. Esto principalmente se debe a que en nuestro caso, existe un orden entre los dos materiales que conforman el film, mientras que el composite resulta una mezcla. En la figura 4.17 se comparan los resultados obtenidos en multicapas con el composites nano para campo magnético externo a 3000 Oe.

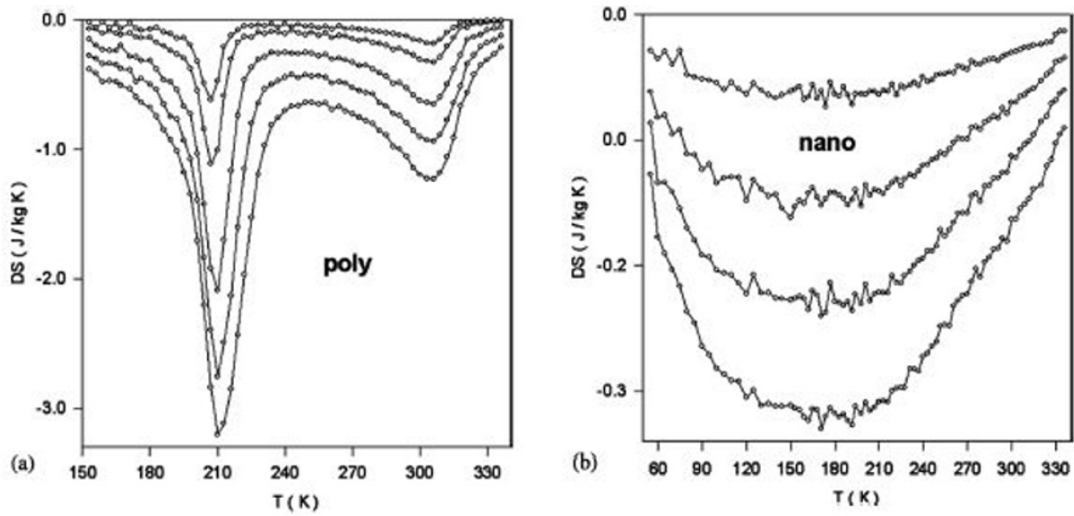


Figura 4.16: Cambio adiabático de la entropía magnética en función de la temperatura para composites de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (a) caso policristalino para $H = 0.3, 0.5, 1, 1.5$ y $2 T$. (b) caso nanocristalino para $H = 0.3, 0.5, 1, 1.5$ y $2 T$. La figura fue extraída de la referencia [103].

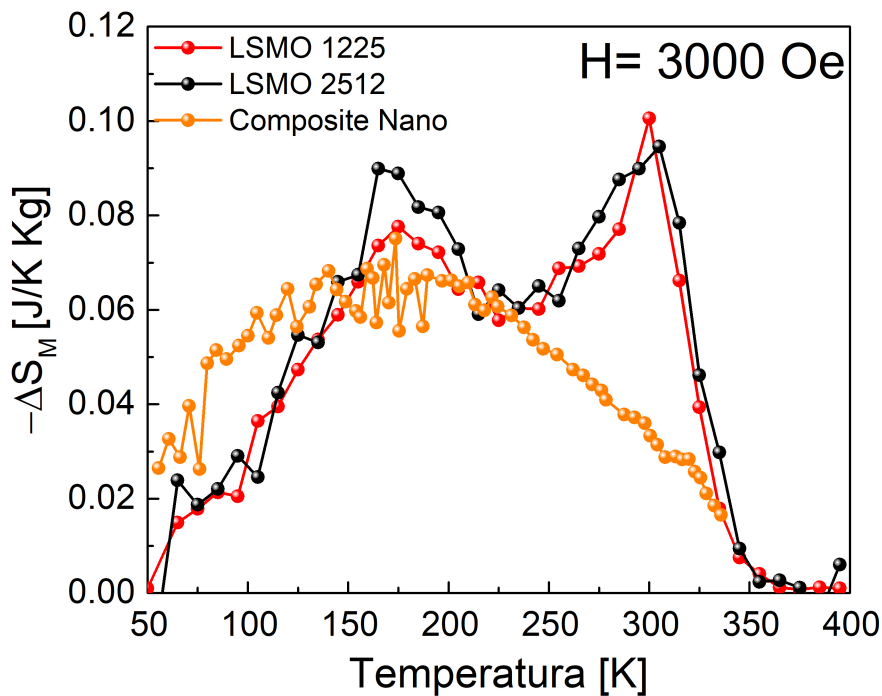


Figura 4.17: Comparación del cambio adiabático de la entropía magnética entre las multicapas y el composite nanocristalino, extraído de la referencia [103].

La diferencia entre ambas curvas, radica en que el orden que tenemos en el film,

donde las capas de cada material no se mezclan, generando que podamos distinguir bien donde esta cada pico de EMC, a diferencia del composite nano donde resultan indistinguible. Otra ventaja a favor de las bicapas es que la altura del pico es mayor que el caso composite.

4.4. Conclusiones

Pudimos crecer películas bicapas por la técnica PLD utilizando las manganitas con distintas concentraciones de Sr estudiadas en los capítulos anteriores. Estas bicapas presentan bajos campos de saturación y una histéresis magnética muy pequeña. Pudimos ver que a pesar de ser policristalinas, existe una interacción magnética entre las capas que favorece las propiedades magnetocalóricas de las muestras. También comparamos nuestras bicapas con nanocomposites, un sistema muy estudiado en la literatura y similar al nuestro, donde vimos que el orden que tenemos al separar las distintas manganitas en capas nos favorece el EMC, pudiendo obtener dos picos de entropía bien diferenciados.

Para el caso de manganitas epitaxiales [96], el orden entre capas modifica las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de las películas. Sin embargo, esto no es algo que se observe en nuestras películas policristalinas, siendo el EMC independiente del orden de las capas. Este resulta es interesante, no solo porque muestra que es posible intercalar dos o mas capas de LSMO sobre un MEMS para su refrigeración, sino que es posible incorporar capas no magnetocalóricas con distintas funcionalidades, según se requiera.

Por lo tanto, hemos demostrado que es posible combinar las ventajas de nanocomposites y películas delgadas. Por un lado se incrementó el rango de temperatura en el cual el EMC resulta apreciable, y por el otro lado, se puede aprovechar la morfología para optimizar el proceso de intercambio de calor. Además, las condiciones de crecimiento de películas policristalinas permiten acceder a sustratos de mayores dimensiones e incluso incorporar capas intermedias para disipación o conducción de calor. Esto abre la posibilidad a pensar nuevos micro y nanodispositivos más versátiles para distintas aplicaciones.

Capítulo 5

Propiedades magnéticas y Efecto Magnetocalórico en películas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ depositado sobre SiO_2 mesoporoso

Un material mesoporoso es aquel que contiene poros con diámetros de entre 2 a 50 nm en su superficie. En la actualidad tienen un uso muy difundido, con aplicaciones ópticas [104], catalíticas [105], drug-delivery [106], sensores [107], separación de gases [108] y muchas otras relacionadas a la nanotecnología [109, 110, 111]. Para este capítulo se exploraron las propiedades magnéticas y magnetocalóricas de heteroestructuras formadas a partir de films de SiO_2 mesoporoso [112] y un material que presenta EMC, como es la manganita $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. Esta manganita ya fue estudiado en detalle en capítulos anteriores, pero crecida sobre capas densas de SiO_2 , Pt o $SrTiO_3$. Para este capítulo, los sustratos con los que trabajamos tienen depositado un film de SiO_2 mesoporoso sobre el que se depositó la manganita por PLD.. Esta capa tiene un espesor de $(65 \pm 3) nm$ y presenta poros de 8 nm de diámetro, obtenidos utilizando Pluronic F127 como agente moldeante [113]. Los poros presentan una estructura interconectada, con una porosidad accesible de aproximadamente 45 %. El film mesoporoso de SiO_2 está depositado sobre sustrato de Si con 1 μm de sílica densa (del mismo tipo de los utilizados en las secciones anteriores). La elección de este óxido se debe a que presenta algunas ventajas para nuestro estudio: La sílica no se espera que interactúe con la manganita ya que es químicamente muy poco reactiva y al ser amorfa no se generará crecimiento de granos a expensas de deformar la mesoestructura, hecho fundamental para depositar el LSMO a 850 $^{\circ}C$ por PLD.

En este capítulo tenemos dos motivaciones principales para estudiar el crecimiento de LSMO sobre una capa mesoporosa. Por un lado, sintetizar un óxido complejo como una manganita de LSMO dentro de los poros resulta difícil de lograr mediante las técnicas habituales para infiltración de nanopartículas en mesoporosos[114]. Por este motivo, queremos saber si PLD puede ser una técnica que nos permita obtener esto. Por el otro lado, podemos aprovechar el EMC para calentar la matriz mesoporosa cuando aplicamos un campo magnético. Esto abre un nuevo conjunto de posibilidades de aplicación tanto para los mesoporosos como para el EMC.

Se depositaron tres películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ sobre SiO_2 mesoporoso con distintos espesores: 85 nm (*Meso85*), 20 nm (*Meso20*) y 5 nm (*Meso5*). Estos espesores fueron los estimados por el tiempo de depósito en PLD para el LSMO ($20\text{ nm}/\text{min}$). Adicionalmente, estos mesoporosos se compararon con películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ sobre SiO_2 denso que nos sirven como referencia. La temperatura de depósito fue de 850°C y la presión de depósito fue de 0.1 mbar . Luego del crecimiento, las películas se dejaron enfriar desde 850°C hasta temperatura ambiente en una atmósfera de 100 mbar de O_2 . En la figura 5.1 se muestra un esquema de la estructura que trabajamos y en el cuadro 5.1 la nomenclatura y espesor de los films que estudiamos en este capítulo.

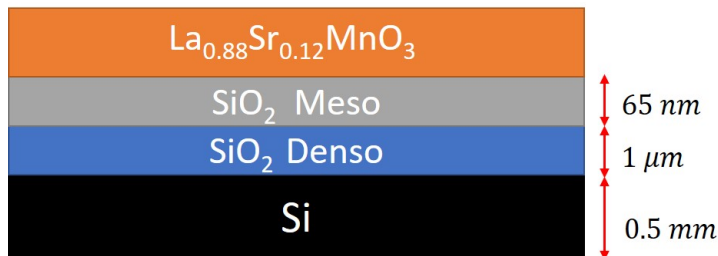


Figura 5.1: Esquema de las heteroestructuras con las que trabajamos en este capítulo. Por sobre la capa de SiO_2 mesoporoso se crece la manganita $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$.

Nombre	Espesor esperado LSMO [nm]
<i>Meso85</i>	85
<i>Meso20</i>	20
<i>Meso5</i>	5
<i>Denso100</i>	100
<i>Denso20</i>	20
<i>Denso5</i>	5

Tabla 5.1: Nombre de las películas delgadas con las que trabajamos en este capítulo junto con el espesor de SiO_2 mesoporoso y el espesor esperado de LSMO.

5.1. Caracterización estructural y morfológica

Utilizando la geometría de haz paralelo, se estudió la estructura cristalina de las películas crecidas sobre los films mesoporosos mediante difracción de rayos X, por incidencia rasante. Para el caso de la película de mayor espesor (*Meso85*), los picos obtenidos coinciden con los observados para el caso de las películas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre SiO_2 . En la figura 5.2 se comparan los difractogramas para *Meso85* con el difractograma obtenido para una película de 100 nm de espesor crecida sobre un sustrato de Si/SiO_2 .

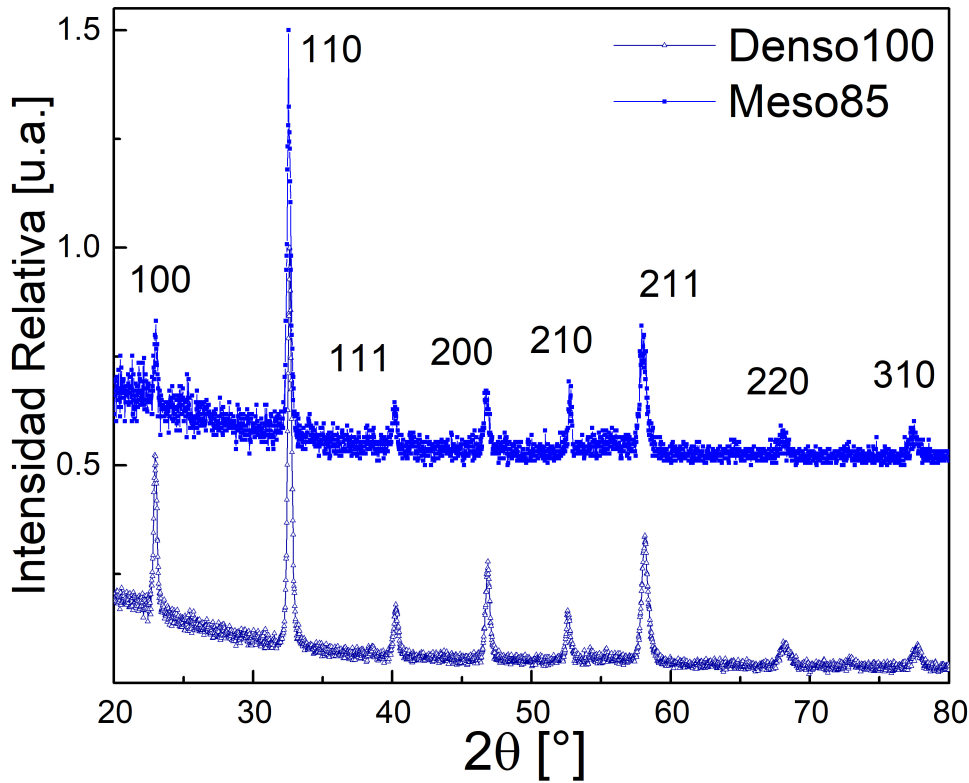


Figura 5.2: Comparación entre los difractogramas de rayos X entre la película de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ de 85 nm crecida sobre SiO_2 mesoporoso y la película de la misma composición sobre Si/SiO_2 . No hay diferencia significativa en la ubicación de los picos observados entre ambos films.

Los picos coinciden a simple vista entre ambos difractogramas, por lo que la estructura encontrada para la película *Meso85* es pseudocúbica con la misma indexación que tenían las películas policristalinas de los capítulos anteriores y se calculó un parámetro de red $a = (3.88 \pm 0.01) \text{ \AA}$. Por lo que al menos para esta película, la capa de SiO_2 mesoporoso no modificó la estructura del LSMO y no vemos una fase adicional a la manganita.

Lo que ocurre estructuralmente cuando reducimos el espesor del film de LSMO es un poco más complejo. Al reducir el espesor, estamos reduciendo la masa de material que participa en la difracción y por ende reduciendo la señal que vemos de la manganita. Eso se ve en la figura 5.3, donde se comparan los tres difractogramas obtenidos para los films crecidos sobre SiO_2 mesoporoso.

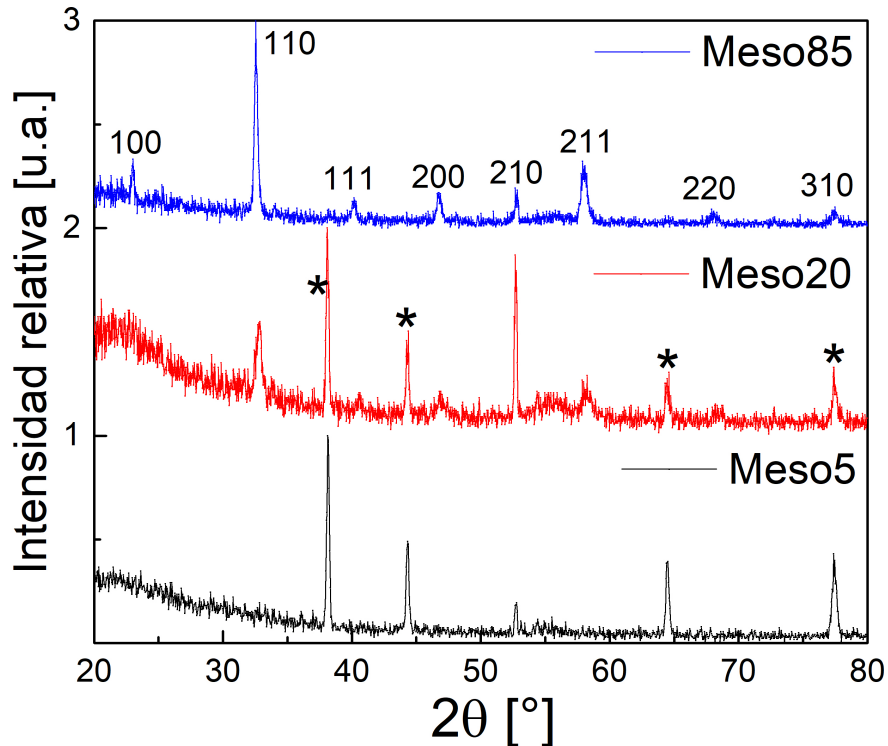


Figura 5.3: Comparación entre los difractogramas para las películas de LSMO crecidas sobre SiO_2 mesoporoso. Se observó que al reducirse el espesor, los picos atribuidos a la manganita desaparecen y se evidencian picos correspondientes a la plata (*) utilizada como pegamento durante el depósito.

Para cada film, normalizamos su difractograma con la intensidad del pico más alto. La muestra *Meso85* presenta todos los picos correspondientes a la estructura del $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ policristalino y podemos indexarlos con una pseudocúbica con parámetro de red $a = 3.88\text{\AA}$. Para *Meso20*, seguimos teniendo los picos del LSMO, pero aparecen una serie de picos adicionales, los cuales son marcados en la figura 5.3 con un *. En particular el pico centrado en $2\theta = 38.11^\circ$, tiene una intensidad mayor que el pico principal de la manganita ($2\theta \simeq 32.5^\circ$). Estos picos adicionales corresponden (y verificados al compararlos con el difractograma de plata que se encuentra en la base

cristalográfica ICSD) a la pintura de plata que utilizamos para pegar el sustrato al calefactor y puede quedar algún residuo pequeño en los bordes de las muestras. Estos restos no resultan problemáticos a la hora de caracterizar magnéticamente la muestra, ya que no tienen señal magnética. Dejando de lado los picos adicionales, la estructura es la misma que en *Meso85*. Por último, en el caso de *Meso5*, no se llegan a resolver los picos de la manganita, solo un incipiente 210, sino que aparecen los picos de la plata. Esto no quiere decir que no haya LSMO, sino que la cantidad que depositamos es muy pequeña como para verla por XRD.

Como las películas delgadas tienen espesores menores a 100 nm, se estudió por reflectometría la interferencia entre las capas que componen estas películas delgadas. En la figura 5.4 se muestran los resultados obtenidos.

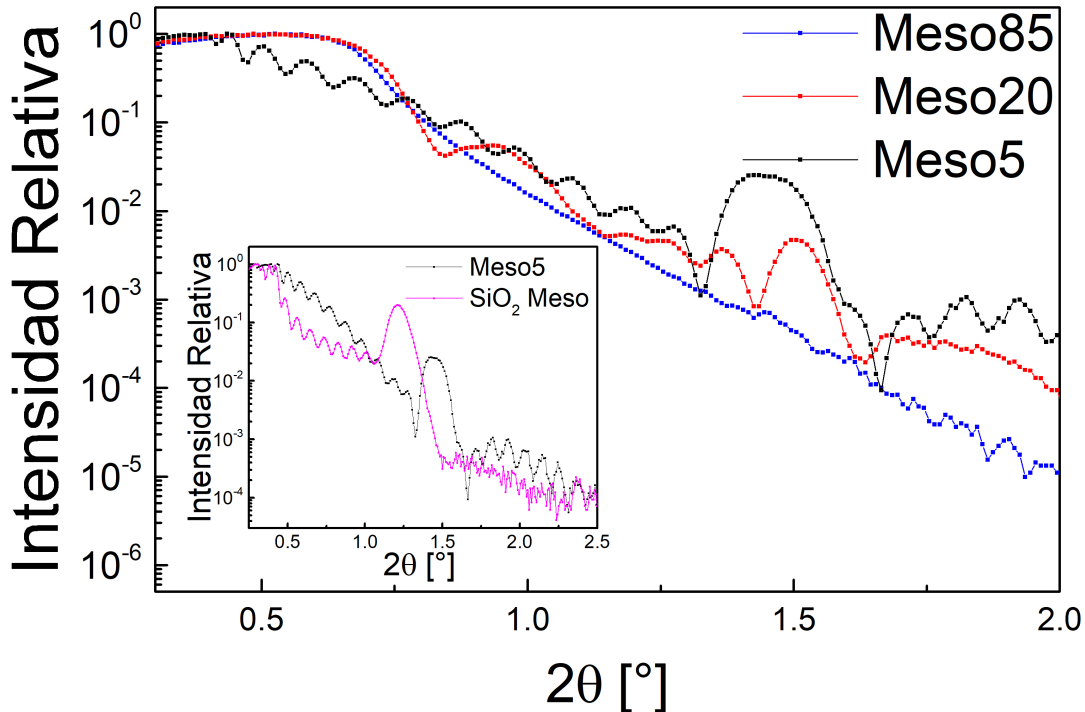


Figura 5.4: Mediciones de reflectometría para las películas delgadas de LSMO crecidas sobre sustratos mesoporosos de SiO_2 . Inset: Comparación entre la reflectometría de *Meso5* y del SiO_2 mesoporoso.

Entre las tres muestras vemos una diferencia importante en sus mediciones de reflectometría. Comenzando con la película de mayor espesor, *Meso85nm*, se ven pocos batidos por que el espesor de LSMO es de tamaño comparable al del SiO_2 mesoporoso.

Al disminuir el espesor, en *Meso20* se empieza a ver un patrón de interferencia entre las capas mucho más claro. Se distinguen una serie de oscilaciones, donde la de mayor periodo se corresponde con la interferencia producida por los 20 nm de manganita con la capa mesoporosa. Alrededor de $2\theta = 1.43^\circ$, se encuentra el pico de Bragg correspondiente a los planos de los mesoporos del SiO_2 paralelos al sustrato[115], el cual se lo ve desdoblado dada la interferencia con el LSMO. Comparando las dos películas de mayor espesor se puede ver que el ángulo crítico es el mismo y se encuentra en $2\theta = 0.7^\circ$, en concordancia a lo observado en las manganitas crecidas sobre SiO_2 denso.

Para la película de menor espesor, *Meso5*, esto cambia totalmente. El ángulo crítico disminuye mucho su valor, llegando a encontrarse en $2\theta = 0.51^\circ$ y mezclándose con los batidos. Esto es una medida del cambio en la densidad electrónica para esta muestra. La estructura que se ve en la reflectometría resulta más marcada y se puede ver un conjunto de batidos, con una modulación de fondo que tiene un período grande. Como el espesor es inversamente proporcional al periodo, esta podría ser una capa muy delgada de manganita. En cuanto al pico característico de $2\theta = 1.43^\circ$ [115], en este caso se encuentra bien definido y no desdoblado como pasaba para la muestra *Meso20*.

En el inset de la figura 5.4, se compara las reflectometrías de *Meso5* con el SiO_2 mesoporoso. La forma de los batidos es diferente, lo que nos permite confirmar que el LSMO fue depositado y es una de las estructuras que está interfiriendo con el mesoporoso (en contraposición a XRD donde no podíamos resolver los picos de la manganita). Esto se ve también en la diferencia en el ángulo crítico, donde para el SiO_2 mesoporoso tenemos $2\theta_c = 0.44^\circ$, un valor menor al de *Meso5* y por lo tanto una densidad electrónica menor tal como esperábamos. La posición del pico de Bragg [115] característico también presenta diferencias, estando centrado en el SiO_2 mesoporoso en $2\theta_c = 1.21^\circ$, mientras que en *Meso5* está en $2\theta = 1.43^\circ$. Como el corrimiento es hacia ángulo mayores, esto implica por la condición de Bragg (ecuación 2.13) que la distancia entre los planos mesoporosos es menor en la muestra *Meso5*. El motivo de esto no es claro, pudiendo ser producto de haber calentado el mesoporoso hasta $T = 850^\circ C$, o puede ser que ocurra porque ingresó LSMO dentro de los poros.

Las reflectometrías de los films de LSMO sobre SiO_2 mesoporoso fueron comparadas con las reflectometrías de las películas crecidas sobre SiO_2 denso, como se muestra en la figura 5.5, de manera de entender el rol de la capa mesoporosa en estos films. En el caso de las películas de mayor espesor (figura 5.5.a), se ven en ambos casos pocos batidos. Lo interesante aparece en las películas de menor espesor, donde la diferencia es mayor entre los films.

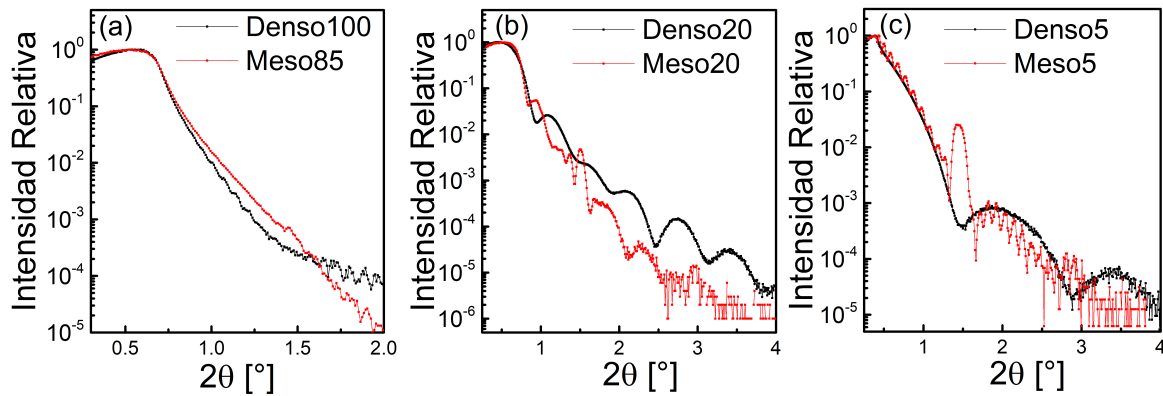


Figura 5.5: Comparación de las medidas obtenidas por reflectometría entre las películas delgadas (a) *Denso100* y *Meso85*, (b) *Denso20* y *Meso20* y (c) *Denso5* y *Meso5*.

En la figura 5.5.b, vemos la oscilación lenta de un film de 20 nm en el caso de *Denso20*. Pensándolo como una referencia, la película *Meso20* parece seguir estos batidos, pero adicionalmente aparece la interferencia con el mesoporoso, en particular resalta el pico de Bragg característico. En la figura 5.5.c, vemos que la capa de 5 nm de LSMO de *Denso5* aparece en XRR como batidos lentos. En *Meso5*, se siguen estos batidos lentos, pero montados sobre ellos aparecen batidos más rápidos. Esto es una diferencia con *Meso20*, donde no se llegaban a ver estas oscilaciones pequeñas, que incluso aparecen para ángulos mayores que los del pico característicos. Esto apunta a que hay una estructura distinta en la película *Meso5*.

Para entender mejor lo que vemos en las reflectometrías, realizamos simulaciones de las capas que componen la muestra con el software GenX3 [116]. Este programa permite simular las mediciones de XRR a partir de parámetros de la muestra: la composición química, la densidad, el espesor de la capa y su rugosidad. Modificando las dos últimas podemos hacer una mejor interpretación de los resultados obtenidos por XRR. En la figura 5.6 se comparan las simulaciones con las medidas experimentales.

Para estas simulaciones no nos interesa tanto poder reproducir la medición exactamente, sino entender que es lo que vemos. En este tipo de programas, simular una capa de material mesoporoso no es posible. Para tratar de aproximarnos, utilizamos una capa con una densidad menor que la del SiO_2 denso. En nuestra experiencia, encontramos que una densidad de 2 g/cm^3 describe muy bien al mesoporoso. Las densidades del LSMO, SiO_2 denso y el silicio son las estequiométricas.

Para la muestra *Meso85*, figura 5.6.a pudimos simular la inclinación de la caída de la curva con dos capas con una rugosidad de 15 nm para el LSMO y 25 nm para el mesoporoso. En los capítulos anteriores vimos que el LSMO policristalino tiene un

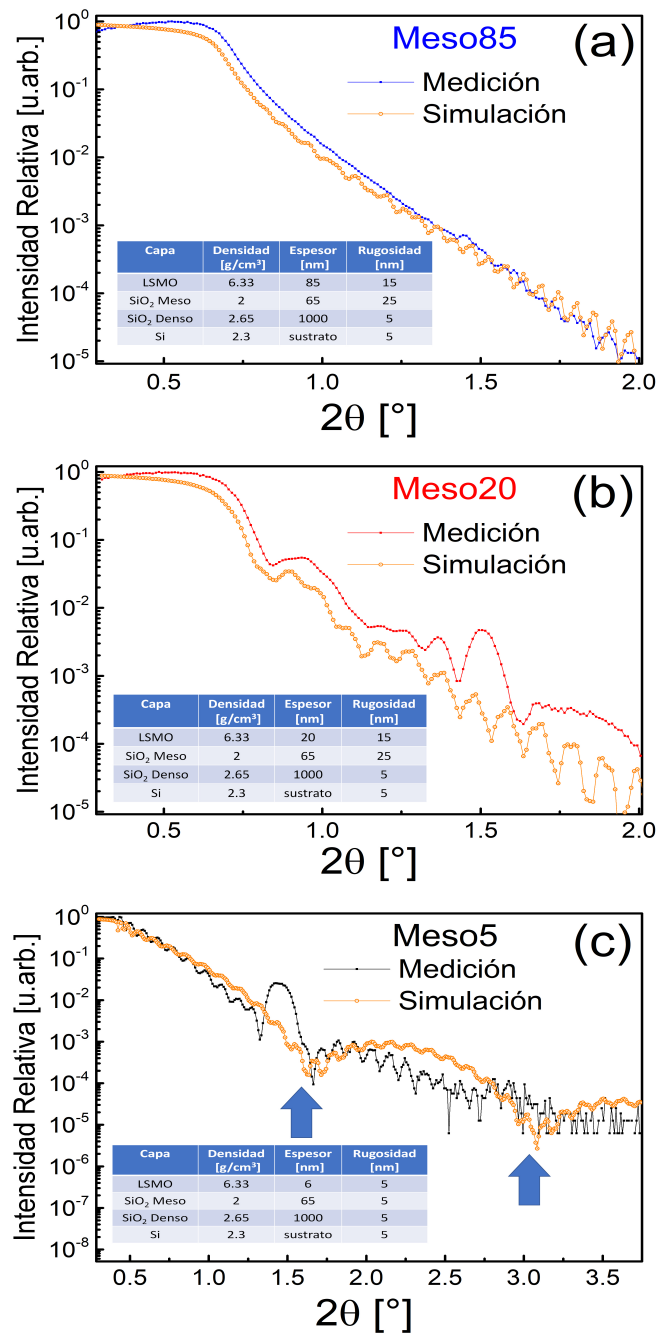


Figura 5.6: Comparación entre las simulaciones de GenX3 y las medidas experimentales de reflectometría para (a) *Meso85*, (b) *Meso20* y (c) *Meso5*.

decrecimiento rápido de la interferencia entre capas cuando medimos XRR. En la simulación aparecen algunos batidos adicionales que no se llegan a ver en la reflectometría. En vista de esta comparación, la capa densa de LSMO predomina sobre cualquier otra estructura que pueda haber. En cambio, en *Meso20*, figura 5.6.b esto cambia y es mucho más complejo de simular. Hay zonas de la medida de XRR que no podemos simular con este modelo, en especial el pico mesoporoso que se encuentra en $2\theta = 1.43^\circ$. En esta muestra, la capa mesoporosa juega un rol mucho más importante que en *Meso85*. Con una flecha azul, se indica los mínimos de la modulación que entendemos como el espesor de LSMO de 20 nm. Dentro de esa modulación, en las simulaciones se ven batidos que no vemos en las mediciones, como pasaba en *Meso85*.

En *Meso5*, figura 5.6.c, aparece la modulación de periodo largo, que corresponde a una capa de LSMO de 6 nm (muy cercano a los 5 nm que esperábamos), pero los batidos dentro de la modulación se ven con mayor claridad en las medidas experimentales. Si suponemos que el LSMO está dentro de los poros, en particular en su parte más profunda, al realizar la reflectometría lo primero que veríamos es el dióxido de silicio mesoporoso y luego el LSMO. Para simular esto, invertimos el orden entre la capa mesoporosa y el LSMO y los batidos que antes no podíamos simular, aparecen ahora en nuestros resultados, como se muestra en la figura 5.7. Esto sugiere que la idea de tener solamente LSMO por sobre el SiO_2 no es correcta.

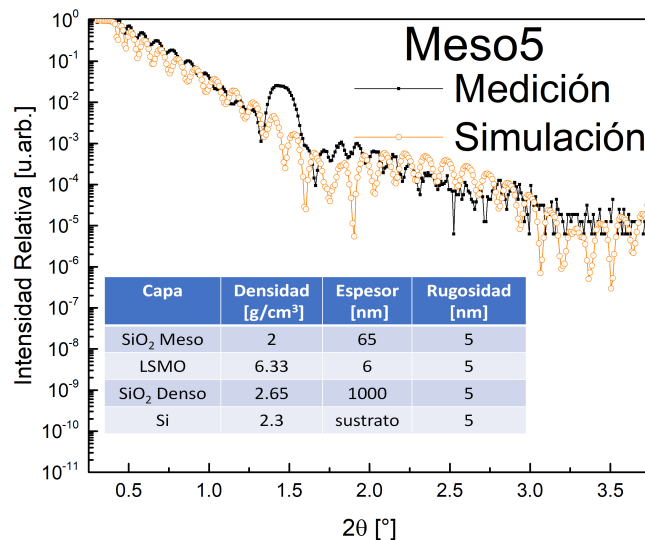


Figura 5.7: Simulamos nuevamente la medición de XRR de *Meso5*, pero intercambiando el orden de la capa mesoporosa con de LSMO. De esta forma podemos obtener una mayor cantidad de batidos en la simulación, tal como veíamos en el caso experimental.

Estas medidas fueron complementadas con imágenes SEM de las muestras para comparar la terminación de la superficie de los distintos films, en función del espesor de la manganita depositada, como se muestra en la figura 5.8.

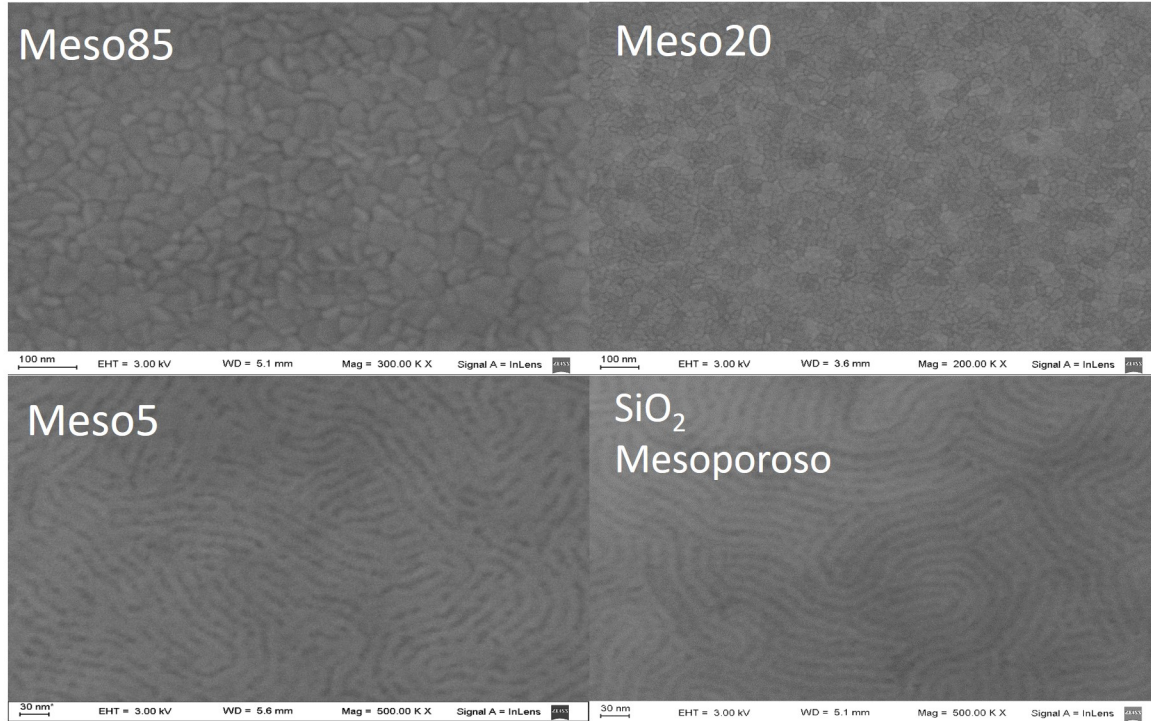


Figura 5.8: Vista de la superficie por SEM de las tres películas delgadas crecidas sobre mesoporoso. Se observa que a medida que se disminuye el espesor de LSMO, el crecimiento policristalino desaparece y tenemos una superficie similar al film de SiO_2 mesoporoso sin LSMO.

Como se vio en XRR y XRD, la película de mayor espesor *Meso85* resulta similar en su morfología a las películas crecidas sobre SiO_2 denso. Esto se ve en la formación de granos bien definidos a lo largo de su superficie. El tamaño de grano promedio obtenido realizando estadística sobre las imágenes de SEM fue de $(38 \pm 8) \text{ nm}$. Estos valores son muy similares a los observados en capítulos anteriores, como en la figura 3.25.d donde se obtuvo un tamaño de grano de $(35 \pm 5) \text{ nm}$. El caso de *Meso20* es similar en el aspecto morfológico evidenciando un crecimiento policristalino bien definido y con un valor de tamaño de grano promedio $(36 \pm 11) \text{ nm}$. No observamos visualmente la presencia de una fase distinta, al menos en la superficie que es la zona que podemos observar con esta técnica. Donde sí se ven diferencias sustanciales es en la película *Meso5*, donde no se observa un crecimiento policristalino. En su lugar se observa un patrón en superficie que copia la morfología del SiO_2 mesoporoso. Esto sugiere que el material ablacionado logró sintetizarse principalmente dentro de los poros.

Para comprobar los espesores se midieron las películas delgadas de perfil en SEM. De esta forma se puede caracterizar no solo el espesor de la capa de manganita, sino también la capa mesoporosa donde creció. En la figura 5.9 vemos con mayor claridad, aprovechando el corte, el arreglo de capas. Se ve un espesor de 22 nm para la manganita crecida sobre 62 nm de SiO_2 mesoporoso. En este film pudimos ver la capa crecida de LSMO, pero no es algo que ocurra en *Meso5*, donde esperábamos un espesor pequeño, al límite de lo que podríamos resolver en SEM en esta escala. La imagen de la figura 5.10 no muestra la presencia de una capa de material en esta muestra, lo que podría ser otro indicador de que el material depositado se encuentra dentro de los poros.

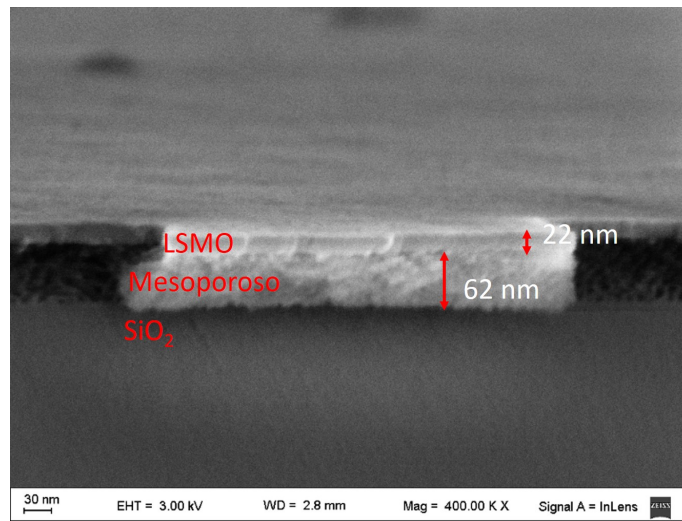


Figura 5.9: Vista de perfil de film *Meso20*. Se observa un espesor de 20 nm de LSMO sobre 62 nm de SiO_2 mesoporoso.

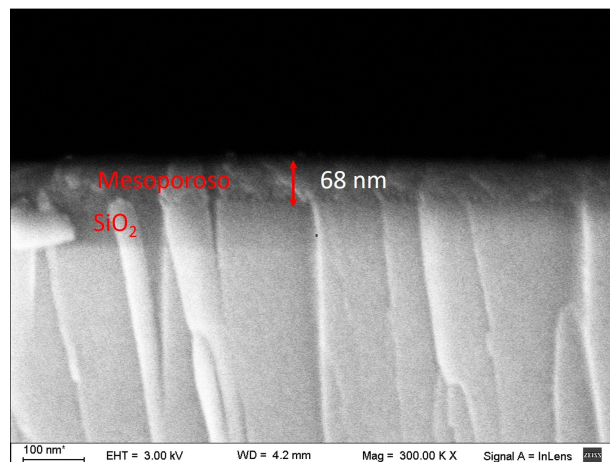


Figura 5.10: Vista de perfil de film *Meso5*. No se observa un espesor de 5 nm de LSMO, pero se puede distinguir la capa de 68 nm de SiO_2 mesoporoso.

Finalmente, se observaron escamas de los films por SEM para tratar de entender mejor la morfología de las heteroestructuras resultantes.. La figura 5.11.a nos permite observar en la misma imagen la parte superior del film *Meso85*, donde se tienen granos bien definidos de LSMO, mientras que en la parte izquierda de la figura se ven los poros de la capa inferior de dióxido de silicio. Si bien el contraste de materiales no hace posible ver si hay LSMO, se puede ver claramente que la estructura porosa se conservó en volumen, no viéndose afectada por la temperaturas a las que fue sometida durante el depósito por PLD. Lo mismo ocurre en la figura 5.11.b, donde se puede ver claramente el contraste entre la superficie nanocrystalina de LSMO y la del SiO_2 mesoporoso.

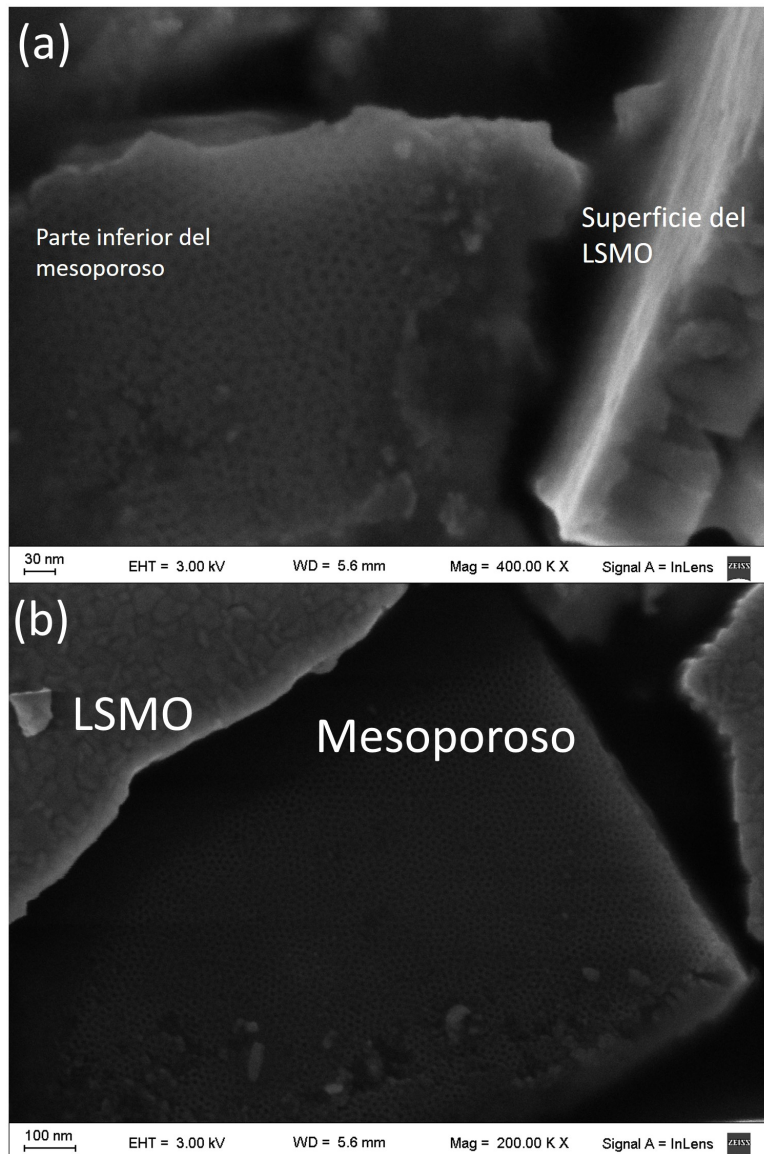


Figura 5.11: Imágenes de escamas para Meso85nm donde se puede ver la parte inferior de la capa de SiO_2 mesoporoso y la superficie de la manganita crecida.

5.2. Caracterización magnética

Para esta familia de films crecidos sobre SiO_2 mesoporoso estudiamos como se modifican sus propiedades magnéticas en función del espesor crecido y compararemos los resultados con los observados con las películas crecidas sobre SiO_2 denso. Adicionalmente, la caracterización magnética de esta familia de muestras nos ayudará a comprender mejor si parte del material depositado ingresó dentro de los poros del sustrato. En la figura 5.12 se muestra las mediciones hechas para un campo magnético externo de 500 Oe para las películas delgadas mesoporosas y los films de referencia. La magnetización que se muestra está normalizada a su en la zona PM.

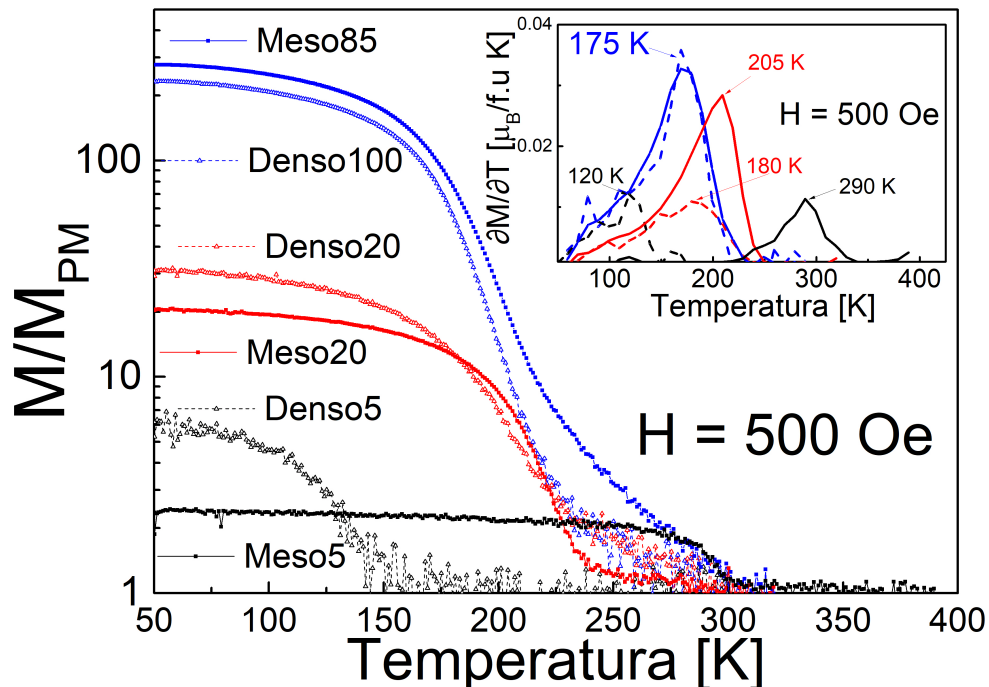


Figura 5.12: Magnetización normalizada a 50 K en función de la temperatura para las películas delgadas sobre sustratos mesoporosos y para el film no mesoporoso de referencia. La temperatura en la cual ocurre la transición PM-FM es distinta en las tres películas crecidas sobre mesoporosos.

Las curvas de magnetización en función de la temperatura muestran una transición PM-FM para todas las muestras. La T_c ocurre a distinta temperatura según el espesor y el sustrato de cada película. Para cuantificar mejor donde se encuentra la Temperatura de Curie para cada film, en el inset de la figura 5.12 se muestra la derivada de la magnetización en función de la temperatura. En líneas generales, vemos que para las películas de mayor espesor las T_c coinciden o son cercanas: *Denso100* y *Meso85* tienen ambas su T_c en 175 K, mientras que *Denso20* ($T_c = 180$ K) y *Meso20*

($T_c = 205 K$) tienen dos T_c muy cercanas entre ellas. Donde ocurre un cambio radical es en las películas de menor tiempo de depósito. *Denso5* presenta una transición PM-FM a $T_c = 120 K$, mientras que *Meso5* lo hace a $T_c = 290 K$. Este valor es importante para la concentración $x = 0.12$, porque es la T_c del bulk.

Para completar la caracterización magnética, y para calcular el EMC en las muestras, se midió a temperatura constante la magnetización en función del campo magnético externo. Para poder apreciar mejor la histéresis dentro de las películas, en la figura 5.13 se muestran las mediciones a $50 K$.

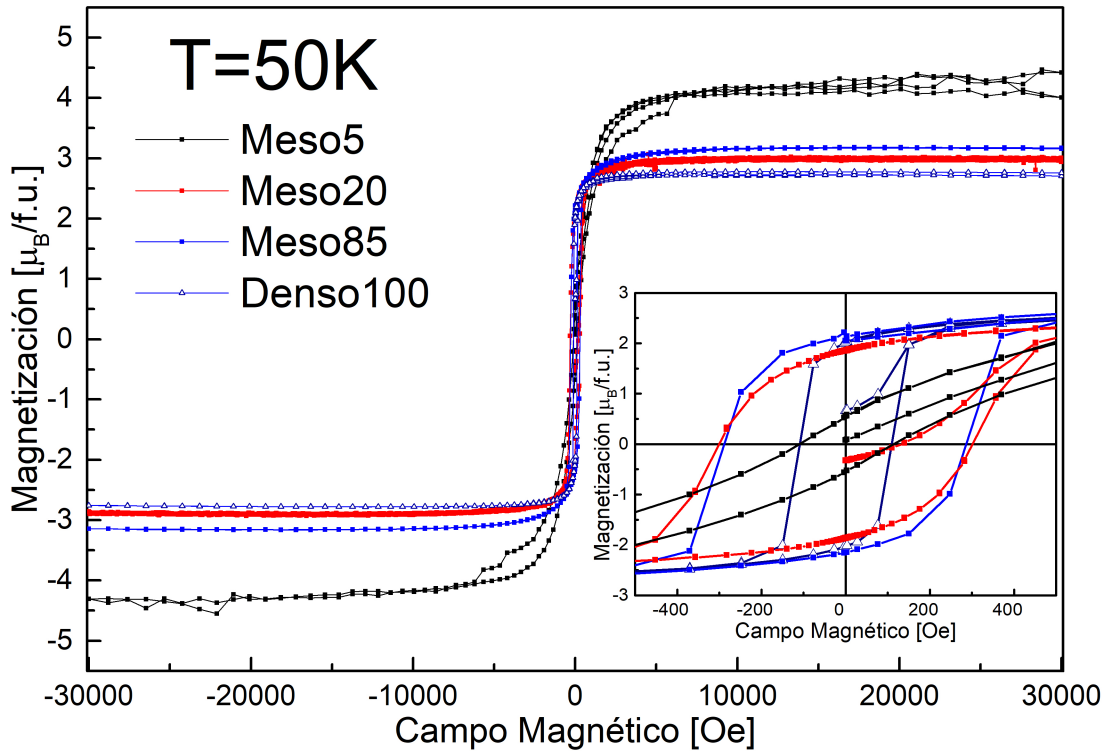


Figura 5.13: Magnetización en función del campo magnético hasta $30000 Oe$ para los films crecidos sobre mesoporoso. Inset: Magnetización para campos magnéticos entre $-1000 Oe$ y $1000 Oe$.

Al igual que en los films delgados de capítulos anteriores, se observa una saturación con campos bajos/moderados y una histéresis relativamente pequeña. También vemos que la magnetización de saturación para las películas mesoporosas de $20 nm$ ($M_{sat} = 2.96 \mu_B/f.u.$) y $85 nm$ ($M_{sat} = 3.12 \mu_B/f.u.$) es menor que el valor teórico para las manganitas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. Este valor teórico es de $3.88 \mu_B/f.u.$ y la diferencia entre la magnetización medida y la teórica se asocia con la presencia de una capa muerta magnética en el borde de grano que podemos estimar de $2 nm$ para *Meso20nm* y $1.3 nm$ para *Meso85nm*, en concordancia a los valores encontrados para

películas de este material crecidas sobre sustratos de Si/SiO_2 densos. La magnetización de saturación para el film mesoporoso de 5 nm se encuentra por encima del valor teórico. Esto se debe a que probablemente la normalización no sea la correcta. Para normalizar se pensó en una capa de manganita de 5 nm por encima del mesoporoso. Esta capa no pudo ser observada por SEM, lo cual nos da a pensar a que la manganita se encuentra dentro de los poros y lleva a la conclusión de que el volumen utilizado en la normalización no es del todo correcto. Por otro lado, vemos que hay un comportamiento ligeramente distinto con los otros films. Para el caso de $Meso5\text{nm}$, la saturación se logra para campos magnéticos ligeramente más altos que en las otras películas.

En cuanto a la histéresis en estas películas delgadas, en el inset de la figura 5.13 se puede apreciar mejor al observar las mediciones para campos magnéticos de entre -500Oe y 500Oe . Comparando con la película crecida sobre sustrato no mesoporoso, vemos un crecimiento del campo coercitivo, pasando de 105 Oe a 290 Oe para los films mesoporosos de mayor espesor. Este valor de H_c es incluso mayor al observado en los films de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, el cual fue de 250 Oe , por lo que vemos que los sustratos mesoporosos aumentan la histéresis del material. Nuevamente, ocurre algo distinto cuando vemos la histéresis magnética de la muestra $Meso5\text{nm}$, donde en esta muestra es mucho menor con un campo coercitivo de 108 Oe . Este cambio de comportamiento podría estar relacionado, en caso de haber crecido como nanopartícula dentro de los poros, con un tamaño más pequeño que el tamaño de grano de las películas de mayor espesor. Este análisis del campo coercitivo, lo repetimos para todas las curvas de magnetización en función del campo magnético, medidas a distintas temperaturas. En la figura 5.14 se muestra el campo coercitivo en función de la temperatura.

A pesar de presentar una mayor histéresis magnética, para valores cercanos a la temperatura de Curie, las películas presentan un bajo campo coercitivo. Recordemos que la idea de utilizar estos materiales para refrigeración magnética de estado sólido es en temperaturas cercanas a donde se presenta su transición PM-FM. Por lo que las pérdidas de energía asociadas a la histéresis están dentro del 2% estimado para el peor de los casos.

Volviendo a las mediciones de magnetización en función de la temperatura, una técnica muy utilizada para estudiar nanopartículas magnéticas es comparar las curvas FCW y ZFC. De esta forma se puede caracterizar el tamaño de las nanopartículas y su distribución. La idea de esta técnica consiste en enfriar sin campo magnético aplicado hasta la temperatura más baja que nos permita el equipo con el que estamos trabajando (50 K en nuestro caso). De esta forma, llegamos a un estado donde la energía térmica $k_B T$ es mucho menor que la energía correspondiente a la anisotropía de las nanopar-

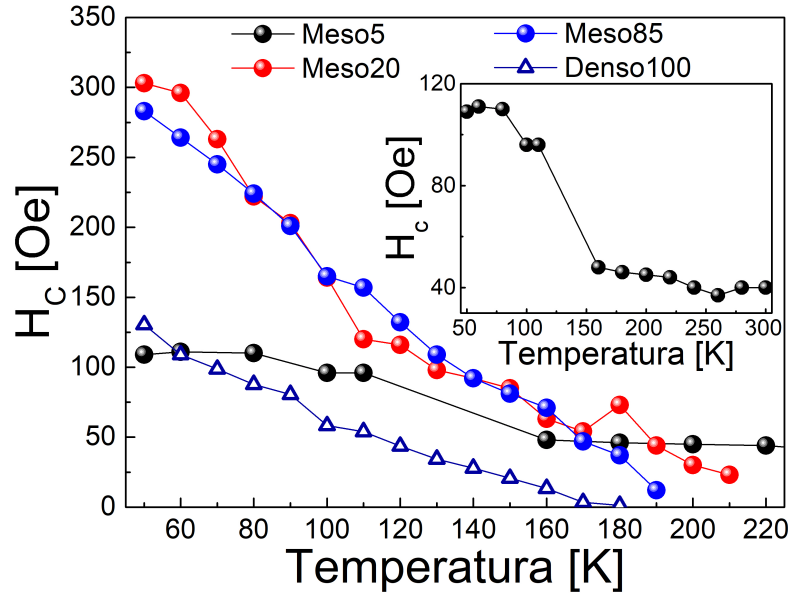


Figura 5.14: Campo coercitivo en función de la temperatura para las películas crecidas sobre sustrato mesoporoso. Inset: H_c hasta temperatura ambiente para $Meso5nm$.

tículas KV , donde K es la constante de anisotropía y V es su volumen[117]. En este estado la magnetización tiende a cero y se dice que las nanopartículas se encuentran bloqueadas. Luego aplicamos un campo magnético de muy baja intensidad (entre $10 Oe$ y $500 Oe$) lo que nos agrega una energía de Zeeman adicional y aumenta la magnetización de nuestro sistema. En este punto, vale la pena destacar que si comparamos la magnetización que obtenemos si enfriamos con ese campo aplicado con la obtenida aplicando el campo a temperatura baja, en este último caso tendríamos un valor menor debido a que parte de los espines del sistema se encuentran bloqueados. Para desbloquearlos, lo que se hace es aumentar la energía térmica (calentando/aumentando T) hasta llegar a la temperatura que se conoce como temperatura de bloqueo T_B . Por encima de esta temperatura, las curvas ZFC y FCW coinciden.

En nuestro caso, medimos ZFC y FCW con dos campos distintos: por debajo ($100 Oe$) y por encima ($500 Oe$) del campo coercitivo de las muestras (calculado a $50 K$). En la figura 5.15 se muestra las mediciones a $100 Oe$ para las tres películas crecidas sobre SiO_2 mesoporoso y para tres películas con cantidad material (velocidad de depósito) equivalente pero crecidas sobre SiO_2 denso. Teniendo en cuenta que, en el caso de los films depositados sobre sustrato mesoporoso, no es posible determinar correctamente el factor geométrico para normalizar, las mediciones de magnetización vs temperatura fueron normalizadas al valor que tienen en la zona PM, para poder compararlas entre sí.

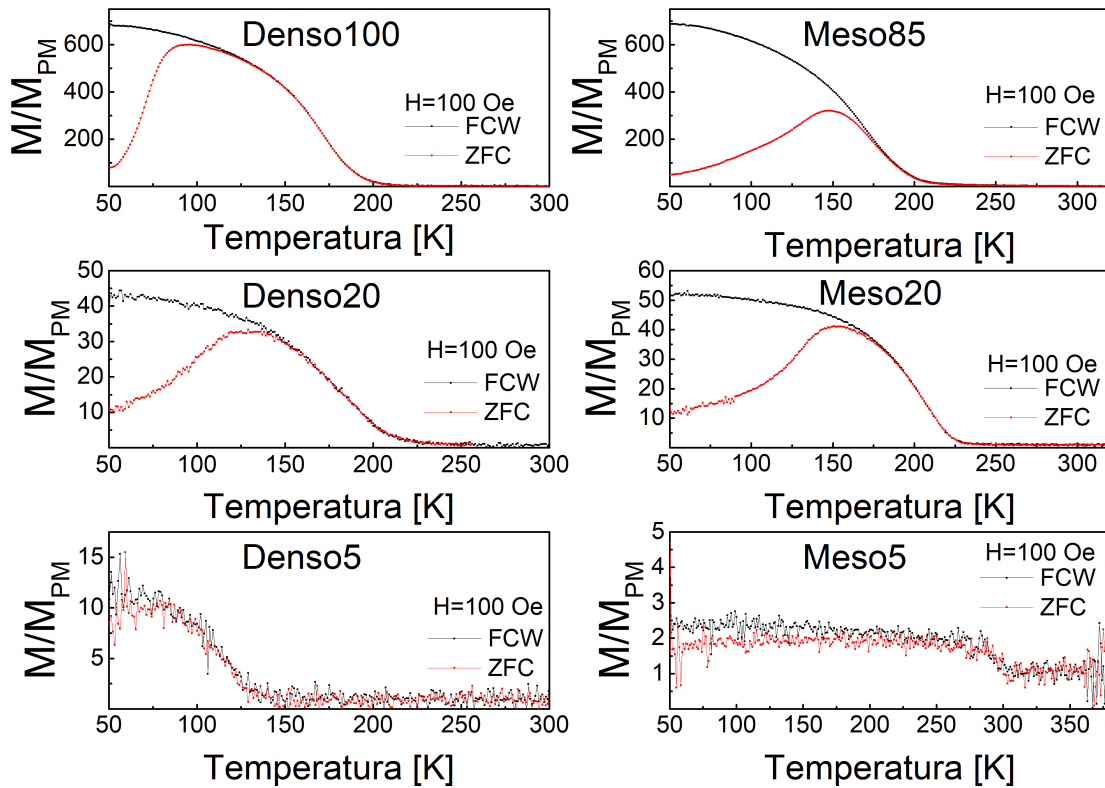


Figura 5.15: Comparación entre las curvas FCW y ZFC para las muestras crecidas sobre SiO_2 denso y las películas delgadas crecidas sobre SiO_2 mesoporoso. En este caso el campo magnético (H) aplicado durante la medición fue $H = 100 Oe$, que resulta menor a el campo coercitivo de las de las muestras a $50 K$.

Para el caso $H = 100 Oe$, lo que vemos en las curvas ZFC es que comienzan con una magnetización muy baja a $50 K$ y aumentan con la temperatura hasta un valor máximo. Para temperaturas mayores, las magnetizaciones de estas muestras coinciden con las medidas en el caso de las curvas FCW. Como estamos por debajo del campo coercitivo, lo que vemos es un efecto de los granos que se formaron en la superficie del film y cuyos bordes, en los que tenemos una capa muerta magnética, funcionan como zonas de anclaje para los espines cercanos. Si bien las curvas parecen ser las que uno espera en el caso de nanopartículas, lo que predomina en este caso es un efecto del borde de granos. Esto explica la similitud del comportamiento con las muestras densas, las cuales al no tener una capa mesoporosa por debajo no tienen espacio donde puedan sintetizarse nanopartículas.

Con el objeto de desacoplarse del efecto del campo coercitivo de los granos del film de LSMO, se midieron las curvas ZFC y FCW con $H = 500 Oe$. Estos resultados se presentan en la figura 5.16.

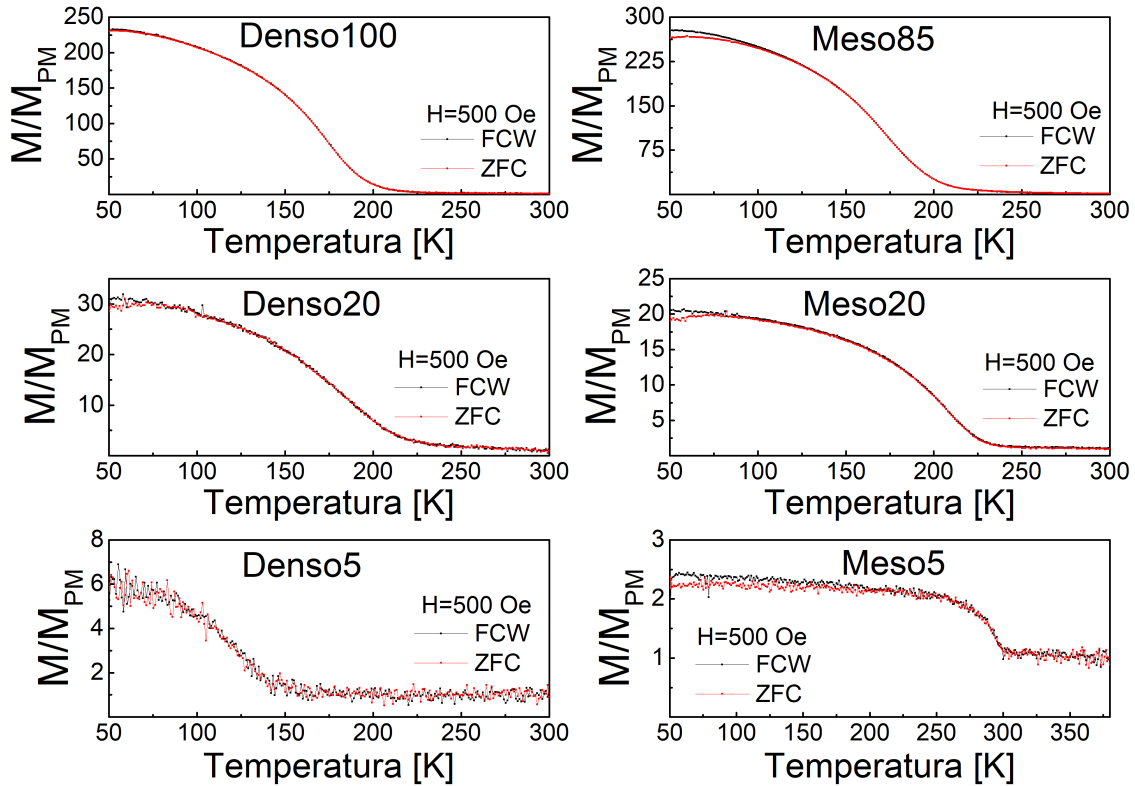


Figura 5.16: Comparación entre las curvas FCW y ZFC para las muestras crecidas sobre SiO_2 denso y las películas delgadas crecidas sobre mesoporosos. En este caso el campo magnético fue de $500 Oe$, un valor mayor al campo coercitivo de las muestras a $50 K$.

La situación cambia completamente para $H = 500 Oe$. En los tres casos para los films crecidos sobre SiO_2 mesoporoso, la diferencia entre las curvas ZFC y FCW es mayor y ya no se aprecia claramente el máximo asociado a T_B . Como estamos midiendo a $500 Oe$, valor de campo magnético mayor que H_c a $50 K$, el borde de grano ya no tiene la influencia que en el caso anterior. De hecho, para estas muestras los granos son de tamaño y dispersión muy similar, según lo que pudimos ver en SEM (figura 5.8). Por lo que esta diferencia entre áreas sugiere que hay parte de la manganita que se encuentra en un estado bloqueado a $50 K$, y recién se desbloquea cuando aumentamos la temperatura. Si este efecto está asociado a la manganita que está en la interfaz o dentro de los poros, cómo sería el caso de la *Meso5* según se pudo observar por SEM (figura 5.8), tiene sentido que se evidencie en mayor proporción en las curvas ZFC-FCW de esta muestra.

Si bien esto podría ser un indicador de que parte del LSMO se encuentra dentro de los poros, no podemos confirmar ni descartar la síntesis de nanopartículas. Estos son resultados preliminares muy promisorios que deberán ser confirmados en futuras

investigaciones.

5.3. Propiedades magnetocalóricas

En esta sección vamos a discutir como la lámina de material mesoporoso modifica las propiedades magnetocalóricas de la muestra. En particular, vamos a describir los resultados obtenidos, correlacionándolos con $Denso100$. En la figura 5.17 se muestran los resultados obtenidos para el cambio isotérmico en la entropía magnética de las películas depositadas sobre SiO_2 mesoporoso.

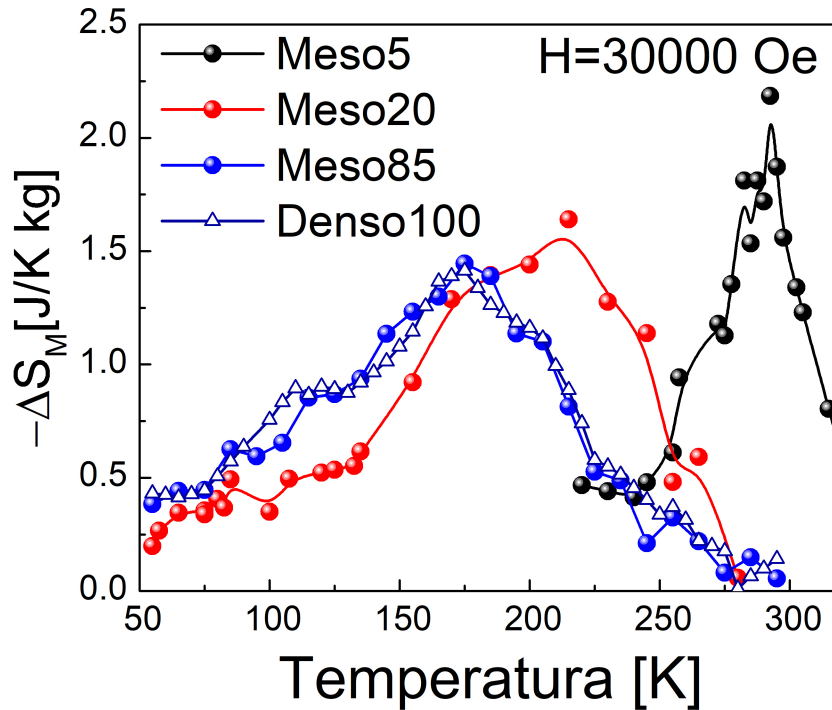


Figura 5.17: Cambio isotérmico de la entropía magnética para las películas delgadas crecidas sobre sustratos mesoporosos de SiO_2 .

Nuevamente hay un comportamiento bien diferenciado entre $Meso5nm$ y los otros films mesoporosos. Mientras que $Meso85nm$ y $Meso20nm$ tienen un comportamiento similar al film de referencia ($Denso100nm$) donde se logra ensanchar el EMC en temperatura reduciendo ΔS_{max} . Para $Meso5nm$ tenemos un pico de entropía muy angosto, incluso más angosto que en el caso bulk (ver figura 3.14). También se observa un aumento en el valor ΔS_{max} con respecto a los otros films crecidos sobre mesoporosos y al film de referencia. Las curvas de variación de entropía magnética, como las que

se muestran en la figura 5.17 tienen dos componentes importantes: su máximo valor (ΔS_{max}) y el ancho en temperatura a altura media δT_{FWHM} . Este último se define como el intervalo de temperatura donde el cambio de entropía magnética es mayor que la mitad del máximo ΔS_{max} y es una forma de cuantificar el ancho del pico del efecto magnetocalórico. En la figura 5.18 se muestra como se modifica este ancho a altura media δT_{FWHM} y el máximo cambio de entropía magnética $-\Delta S_{max}$ en función del campo magnético externo.

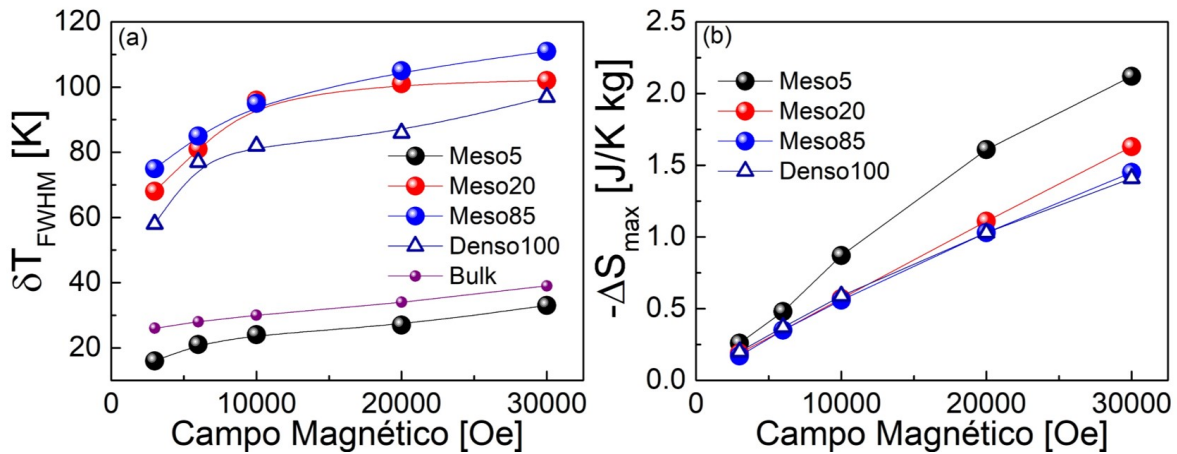


Figura 5.18: (a) Dependencia con el campo magnético del ancho en temperatura (δT_{FWHM}) de la curva de variación de la entropía magnética. (b) Cambio máximo en la entropía magnética en función del campo magnético.

En cuanto al ancho en temperatura a altura media, δT_{FWHM} , vemos un crecimiento con el valor del campo magnético. Este ancho resulta mayor en las películas crecidas sobre mesoporosos de mayor espesor frente a la película no mesoporosa de referencia, y esta relacionado con el rango de temperatura en el cual una máquina frigorífica que utilizara estos materiales puede funcionar intercambiando calor con una fuente fría y una fuente caliente. La diferencia de temperatura entre estas fuentes coincide con δT_{FWHM} . Por lo que esto representa una ventaja de las películas mesoporosas frente a las películas del mismo material crecidas sobre dióxido de silicio denso. Por otro lado, se observó un ligero aumento del máximo cambio de entropía magnética en estos films mesoporosos, comparándolos con el film de referencia no mesoporoso.

Distinto es el caso de *Meso5nm*, donde se reduce considerablemente el ancho del pico. En todos los films delgados que habíamos estudiado, δT_{FWHM} aumentaba con respecto al bulk a expensas de una reducción de ΔS_{max} . Este efecto no ocurre para el film de menor espesor e incluso se ve una reducción de δT_{FWHM} con respecto al bulk. Sí se puede ver un aumento en el máximo valor de cambio de entropía magnética, pero

comparado con los otros films y no con el bulk el cual sigue teniendo un cambio de entropía máximo mayor. Estos dos fenómenos van a jugar un papel importante a la hora de calcular el factor de mérito RC (capacidad refrigerante), el cual se utiliza para comparar cuan bueno es un material para ser utilizado en refrigeración magnética. La figura 5.19 muestra los resultados obtenidos para el RC de estos sistemas.

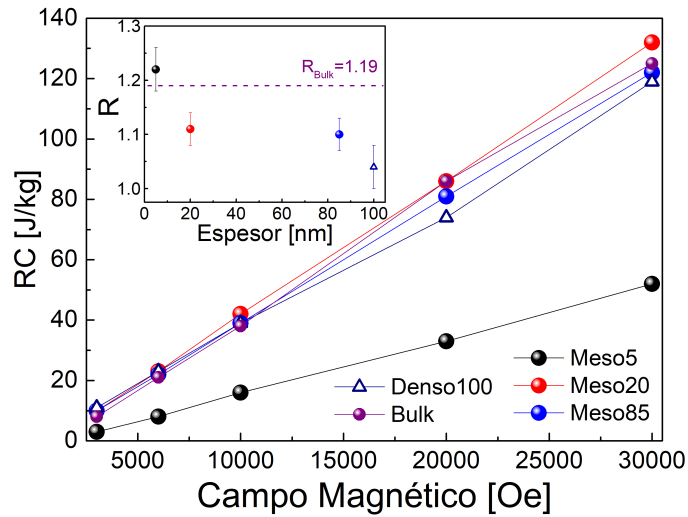


Figura 5.19: Capacidad refrigerante(RC) en función del campo magnético externo. Inset: Exponente R en función del espesor del film.

La capacidad refrigerante (RC) , matemáticamente, representa el área encerrada por la curva de variación de entropía magnética y el ancho de temperatura a altura media(δT_{FWHM}), como se explicó en la sección 2.2.2. Entonces, este valor combina la información de cuán intenso es el pico de ΔS_M y cuán ancho es este pico en temperatura. Como vimos en la figura 5.18, las películas crecidas sobre sustratos mesoporosos presentan un leve aumento tanto en ΔS_{max} como en el valor de δT_{FWHM} . Esto hace que al calcular su RC se obtengan valores mayores que en el caso de la película no mesoporosa que utilizamos como referencia. Los valores de capacidad refrigerante son comparables con los valores obtenidos para las muestras bulk de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. Lo contrario ocurre con la película $Meso5nm$, donde vimos un aumento en del cambio de entropía magnética ΔS_{max} , pero la disminución del ancho de la curva resulta más importante, haciendo que los valores de capacidad refrigerante obtenidos sean mucho menores cuando se los compara con los otros films delgados.

En el inset de la figura 5.19 se muestra los exponentes R obtenidos en función del espesor para las películas con las que trabajamos este capítulo. En línea punteada, aparece el valor calculado para el bulk. Este exponente representa cuan susceptible es

el valor del «relative cooling power» (RCP) con el campo magnético externo. El RCP es el producto entre ΔS_{max} y δT_{FWHM} . Para los films mesoporosos de mayor espesor, *Meso85nm* y *Meso20nm*, se obtiene un valor mayor de R que el obtenido en el film crecido sobre SiO_2 denso. Sin embargo, estos valores son menores que el exponente que obtuvimos para el caso bulk. Donde si se obtiene un mayor valor para R es para el film *Meso5nm*, donde se tiene un $R = 1.22$. Esto también apunta en la dirección de que el comportamiento magnético del film de menor espesor es distinto, comparado con los otros films crecidos.

Finalmente, para completar la caracterización magnetocalórica de estas películas delgadas, analizamos la dependencia del exponente N con la temperatura y el espesor del film. Los resultados se muestran en la figura 5.20.

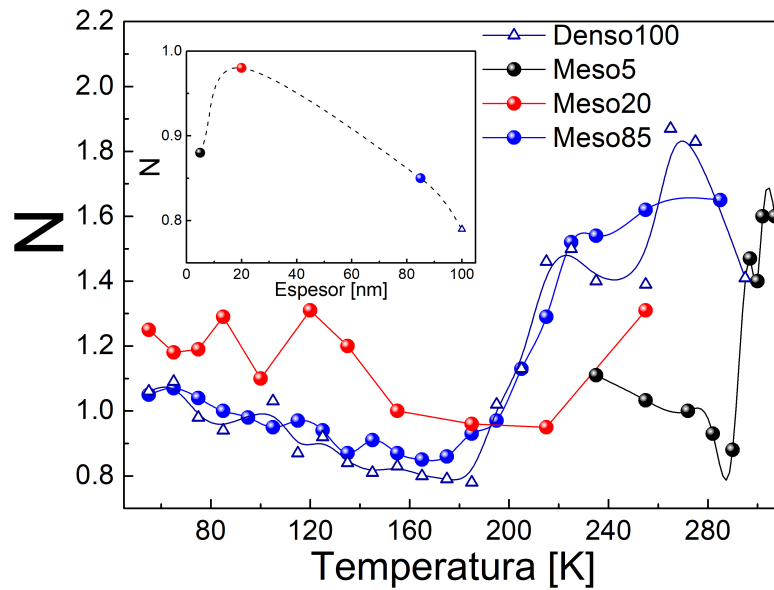


Figura 5.20: N en función de la temperatura para los films crecidos sobre mesoporosos y el film de referencia. Inset: N en la T_c en función del espesor del film.

El exponente N muestra la dependencia de la variación de entropía magnética con el campo magnético externo. Para temperaturas bajas, N tiende a 1, mientras que para altas temperaturas el exponente tiende a 2[118]. Esto ocurre con las películas *Meso85* y *Denso100*. En la temperatura de Curie, el exponente N alcanza su mínimo valor. En el inset de la figura 5.20 se muestran los N obtenidos en la T_c de cada film. Nuevamente vemos un comportamiento particular de *Meso5nm*, respecto de las otras películas, donde hay una disminución del exponente N con el espesor. Este comportamiento no aparece para *Meso5nm*, sino que el valor obtenido para N en su T_c es similar al del film *Meso85nm*

Para terminar este capítulo, en el cuadro 5.2 se muestran los valores característicos del EMC en las tres películas crecidas sobre mesoporosos, junto a los valores de las figuras de mérito.

Muestra	$T_c [K]$	$\Delta S_{max} [\frac{J}{kgK}]$	$\delta T_{FWHM} [K]$	$RC [\frac{J}{kg}]$	$RCP [\frac{J}{kg}]$	$NRC [\frac{J}{kgT}]$	$TEC10 [\frac{J}{kgK}]$	N
<i>Meso5</i>	290	2.12	33	52	70	17.33	1.64	0.88
<i>Meso20</i>	205	1.63	102	132	166	44	1.48	0.98
<i>Meso85</i>	175	1.45	111	122	161	40.66	1.41	0.85

Tabla 5.2: Parámetros característicos del EMC y figuras de mérito para las películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ crecidas sobre mesoporosos en función del espesor. Todos los valores fueron calculados a $30000 Oe$.

5.4. Conclusiones

En este capítulo, mediante la técnica PLD, se depositó $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ sobre películas mesoporosas de SiO_2 . Con el objetivo de entender de si parte de la manganita depositada ingresaba a los poros, se crecieron tres películas con tiempos de depósito cortos (equivalentes a $85 nm$, $20 nm$ y $5 nm$ de espesor). Las películas fueron caracterizadas estructuralmente, y en particular, mediante XRR pudimos entender mejor su estructura. Esto lo complementamos con simulaciones utilizando el software GenX3, lo que nos permitió entender mejor que es lo que vemos en las reflectometrías. La caracterización morfológica mostró que en a medida que disminuimos el espesor de LSMO, los granos tienden a desaparecer. La necesidad de plantear una lámina de LSMO debajo del SiO_2 mesoporoso en las simulaciones de los resultados de XRR de *Meso5*, sugerirían que la manganita entraría a los poros y se depositaría en la interfaz con el sustrato. Otras técnicas de caracterización son necesarias para confirmar esta interpretación.

Magnéticamente, encontramos comportamientos distintos para las películas delgadas depositadas sobre SiO_2 mesoporoso. Mientras *Meso85* y *Meso20* tienen características similares a las películas crecidas sobre SiO_2 denso, *Meso5* presenta una T_c a temperatura ambiente, con una transición PM-FM más abrupta que las otras muestras Meso y un campo coercitivo mucho menor. Comparando las curvas ZFC y FCW de las películas crecidas sobre SiO_2 mesoporoso y las crecidas sobre SiO_2 denso, vimos que existe una mayor diferencia para el caso mesoporoso lo que podría indicar que parte del LSMO se encuentre bloqueado a bajas temperaturas. No obstante, nuevas mediciones con mayor resolución y en un rango más amplio de temperatura (lo que hace indispensable el uso de un SQUID), serían necesarias para poder descartar o confirmar la síntesis de nanopartículas dentro de los poros.

En cuanto al EMC, para las películas *Meso85* y *Meso20* se logró ensanchar aún más el intervalo de temperatura δT_{FWHM} con respecto a las películas densas. Esto se logró sin disminuir el máximo cambio de entropía magnética, por lo que a la hora de analizar figuras de mérito como el RC, las muestras meso presentan un valor mayor. El caso de *Meso5* es diferente, si bien se logra aumentar ΔS_{max} , el intervalo δT_{FWHM} disminuye siendo menor que el caso bulk y por este motivo los valores de RC son muy bajos.

Estos estudios son importantes no solo para la incorporación de manganita con EMC dentro de una matriz porosa para refrigerar un óxido de interés, si no que se puede extender a otras múltiples aplicaciones, como por ejemplo cátodos de conducción mixta para celdas de combustible de óxido sólido.

Capítulo 6

Mediciones directas del Efecto Magnetocalórico

El EMC se define como el cambio isotérmico en la entropía magnética (ΔS_M) o el cambio adiabático en la temperatura (ΔT_{ad}) de un material, cuando se aplica un campo magnético externo (H). En las secciones anteriores, se estudió el EMC a través del cambio isotérmico en la entropía, midiendo magnetización en función de H y calculando ΔS_M utilizando las relaciones de Maxwell (ecuación 1.2). Este camino se lo conoce como medición indirecta del EMC. Si bien resulta sencillo/cómodo de medir (si uno cuenta con un magnetómetro), sigue siendo una medición indirecta, que involucra hipótesis que en algunos casos no resultan del todo ciertas y llevan a resultados erróneos. Por eso es importante, desarrollar mediciones y técnicas de medición directas del efecto que permitan una mayor fiabilidad en los resultados obtenidos y que resulten en una primera aproximación a su implementación en dispositivos. Estas mediciones consisten en medir, el cambio adiabático en la temperatura de forma directa cuando aplicamos un campo magnético.

6.1. Diseño del experimento y protocolo de medición para muestras cerámicas

Para el caso de muestras bulk, teniendo en cuenta la experiencia previa del grupo en este tipo de mediciones [119, 76], se colocó un termómetro comercial Pt1000 en contacto con la muestra a la cual se le mediría su cambio de temperatura. En el inset de la figura 6.1 se muestra una imagen del Pt1000 utilizado, que fue pegado a la muestra con un barniz conductor térmico y aislante eléctrico, para garantizar un buen contacto

térmico y la adhesión del termómetro a la muestra. Estos termómetros, al ser de platino, tiene la propiedad de que su resistencia eléctrica varía linealmente con la temperatura, a razón (aproximadamente) de $3.66 \Omega/K$. De esta forma, vamos a asociar cambios en la resistencia del Pt1000 con cambios en la temperatura del material.

El experimento consistió en medir la resistencia eléctrica a cuatro terminales del termómetro pt1000 en función del tiempo, aplicando una corriente constante y midiendo la diferencia de potencial entre los terminales del termómetro. Conociendo ambas cantidades, se calculaba la resistencia del pt1000. Durante el experimento, se aplicó un campo magnético externo con un electroimán (con $H \leq 6000 Oe$). El cambio en la resistencia del pt1000 entre los estados antes y después de aplicar el campo magnético H resulta proporcional al cambio en la temperatura de la muestra, permitiéndonos medir de esta manera el EMC de forma directa. Para asegurar la condición adiabática, el experimento se realiza dentro de una cámara en vacío ($p \ll 0.1 mbar$) y el campo magnético se aplica lo más rápido posible para nuestro sistema, pasando de 0 a 6000 Oe en aproximadamente 1.5 – 2 segundos.

Esto último genera un problema en la medición, que es la inducción magnética. Esto lo vemos como una señal extra, ajena al fenómeno que queremos observar, y se debe a que el campo magnético externo varía de forma muy rápida ($\partial H/\partial t \neq 0$), lo que genera un campo eléctrico adicional. Esta señal se minimizó trenzando los cables del pt1000 y poniendo el termómetro paralelo al campo magnético. La estrategia que seguimos para caracterizar esta señal fue medir primero a una temperatura muy distinta de la T_c de la muestra y caracterizar la señal de inducción para luego restarla a las mediciones de EMC. Otra consideración importante, es que la inducción depende del signo del campo magnético externo, pero no así el EMC. Esto último resulta importante para poder distinguir entre los dos fenómenos. Un ejemplo de inducción aparece en la figura 6.1, donde se muestra la diferencia en resistencia del pt1000 desde que comenzó la medición, en función del tiempo.

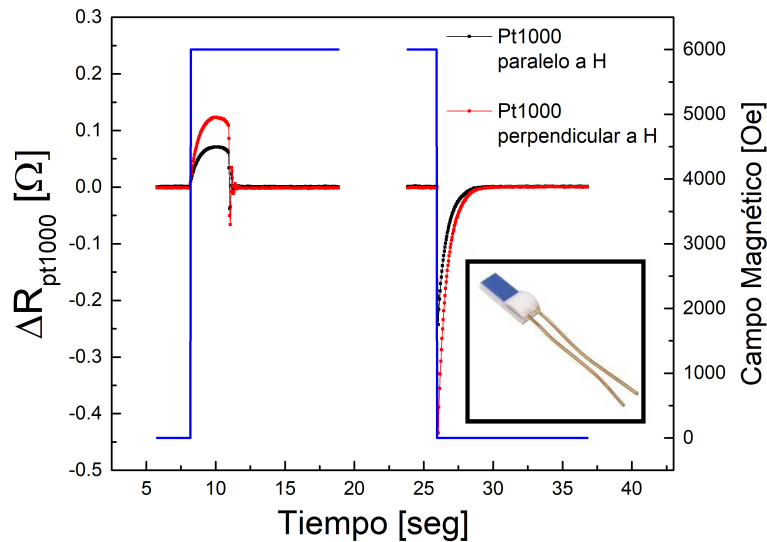


Figura 6.1: Cambio en la resistencia del pt1000 en función del tiempo. La línea azul indica el campo magnético aplicado. Los aumentos y disminuciones que se observan, se asocian con la inducción magnética. Inset: imagen del pt1000 utilizado para medir cambios de temperaturas en las muestras.

La figura 6.1 muestra cómo cambia la resistencia del sensor pt1000 durante la medición. Para este experimento solo se colocó en la cámara el pt1000, sin muestra. En negro es el caso donde el termómetro se encuentra colocado de forma paralela al campo magnético y en rojo de forma perpendicular. Se empezó a medir con $H = 0$ y luego de 5 segundos se aplicó corriente al electroimán para llegar a $H = 6000 \text{ Oe}$. En ese momento, aparece una señal en el termómetro que se ve como un aumento de 0.07Ω para el caso paralelo y 0.12Ω en el caso perpendicular. Si bien esto no parece un gran incremento, cuando lo pasamos a temperatura representan un cambio de 19 mK y 32 mK respectivamente. Estos valores son comparables con los valores de cambio en temperatura que esperamos medir en muestras bulk, y mucho mayores de los valores de ΔT que esperamos en films. Luego de que el campo llega a su valor máximo, la señal comienza a decrecer y luego aparece una oscilación. Esto corresponde a la forma de la variación de la corriente que tiene la fuente durante la aplicación de la misma en el electroimán. Después de estas oscilaciones, la inducción desaparece y el termómetro vuelve a su resistencia original.

El campo magnético se deja aplicado unos segundos, hasta que se apaga. En ese momento aparece una segunda señal inductiva que corresponde de pasar de $H = 6000 \text{ Oe}$ a $H = 0 \text{ Oe}$. La forma de la señal es distinta de la primera, mayor en intensidad, tiene

signo contrario y un poco más lenta. Nuevamente, esto se debe a la forma en que la fuente deja de mandar corriente al electroimán. En la figura 6.2 se muestran las mediciones del campo magnético aplicado en función del tiempo, que fue caracterizado utilizando una sonda Hall durante los experimentos

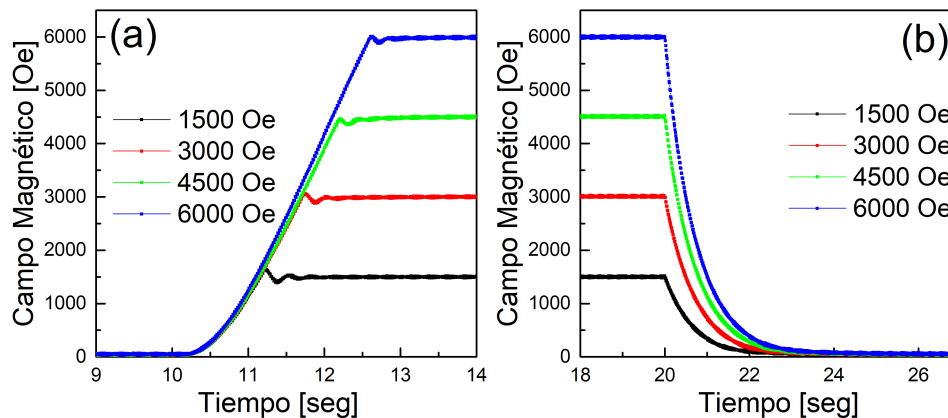


Figura 6.2: (a) Campo magnético aumentando de 0 a 6000 Oe medido por una sonda Hall (b) Campo magnético disminuyendo de 6000 Oe a 0 Oe .

En las mediciones de la sonda Hall, (figura 6.2.a), se puede ver que el campo tarda aproximadamente 2 segundos en estabilizarse. La subida es muy lineal y una vez que llega al máximo, la fuente va regulando la corriente en el electroimán dando lugar a esas oscilaciones que se veían en la figura 6.1. Luego el valor del campo magnético resulta estable.

Para el caso de la figura 6.2.b, el campo magnético pasa de 6000 Oe a 0 Oe , decayendo exponencialmente. Esto da lugar a que tarde un poco más (hasta 2 segundos más) que en el caso de la subida, pero no se observan oscilaciones. Al ser exponencial al principio, la derivada temporal aumenta, dando lugar a una inducción mayor que en la subida, como se observaba en la figura 6.1.

Luego de restar la señal producto de la inducción magnética, se obtiene un valor de cambio de temperatura. Este valor no es el que se encuentra relacionado con el cambio de la entropía magnética calculado por la relaciones de Maxwell (ver ecuación 1.2), sino que es lo que cambia la temperatura del termómetro por estar en contacto térmico con la muestra que presenta EMC. Para poder calcular cual es el cambio de temperatura en la muestra, podemos pensar en cual es el calor asociado al cambio de temperatura ΔT_{ad} que estamos buscando si la muestra se encuentra aislada:

$$Q_{EMC} = C_{muestra} \cdot (T_{ad} - T_o)$$

Donde $C_{muestra}$ es la capacidad calorífica de la muestra, T_{ad} es la temperatura final si estuviese aislada y T_o es la temperatura inicial. Si en cambio, además de la muestra tenemos un termómetro pegado a ella, este calor Q_{EMC} se puede escribir como:

$$Q_{EMC} = C_{muestra} \cdot (T_{med} - T_o) + C_{termo} \cdot (T_{med} - T_o)$$

Donde C_{termo} es la capacidad calorífica del termómetro y T_{med} es la temperatura medida por el termómetro. Como ambos calores son iguales, se puede llegar a la expresión:

$$\Delta T_{ad} = \frac{(C_{muestra} + C_{termo})}{C_{muestra}} \Delta T_{med} \quad (6.1)$$

la cual nos permite calcular el EMC medido de forma directa utilizando un termómetro en contacto con la muestra.

6.2. EMC directo en bulk y comparación con el método directo

Para las mediciones directas, comenzamos midiendo el EMC en bulk. Esto nos sirve para poner a punto una técnica que nos permita medir el cambio de temperatura también en películas delgadas. Las manganitas que se estudiaron fueron:

- $La_{0.88}Sr_{0.88}MnO_3$: Esta manganita, presenta una transición paramagnética a ferromagnética (PM-FM) a temperatura ambiente.
- $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$: Este sistema tiene una transición PM-FM alrededor de $220K$. Pero lo que lo hace realmente interesante es que presenta separación de fase a $T = 150 K$, donde coexisten una fase FM y una fase antiferromagnética-orden de carga (AFM-CO). La proporción de una fase con respecto a la otra se puede controlar modificando el tamaño de grano. Se estudiaron los casos extremos: tamaño de grano chico ($180 nm$) y tamaño grano grande ($1300 nm$).
- $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$: Esta composición también presenta separación de fase. Tiene una transición PM a FM+CO a $200 K$, y una segunda transición a FM a $75 K$.

6.2.1. $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$

Este sistema resulta interesante porque presenta EMC a temperatura ambiente y es uno de las dos manganitas de LSMO que utilizamos en los capítulos anteriores para crecer películas delgadas. Esta composición tiene una transición PM-FM centrada en su $T_c = 290 K$. El cambio en la entropía magnética en función de la temperatura, se muestra en la figura 6.3 para un campo magnético externo $H = 6000 Oe$.

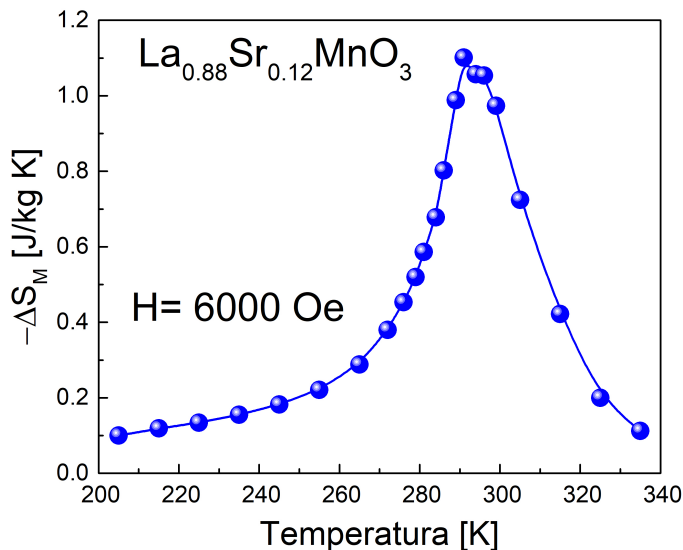


Figura 6.3: Variación de la entropía magnética del bulk de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ en función de la temperatura para un campo magnético de $H = 6000 Oe$.

El máximo cambio de entropía magnética lo encontramos en $290 K$ y para este valor de campo magnético aplicado $H = 6000 Oe$, se obtuvo $\Delta S_M = -1.1 J/kg K$. Para realizar las mediciones de cambio de temperatura adiabático, se montó el experimento según se describió en la sección 6.1, pegando la muestra al Pt1000 dentro de la cámara donde hicimos vacío de forma de garantizar que no se intercambie calor con el ambiente. Como el EMC para esta muestra se encuentra alrededor de temperatura ambiente, no se controla la temperatura sino que se dejó termalizar el sistema con la temperatura de la cámara luego de hacer vacío. La figura 6.4 muestra una medición en la cual aplicamos un campo magnético de $6000 Oe$ y registramos la temperatura de la muestra con el termómetro.

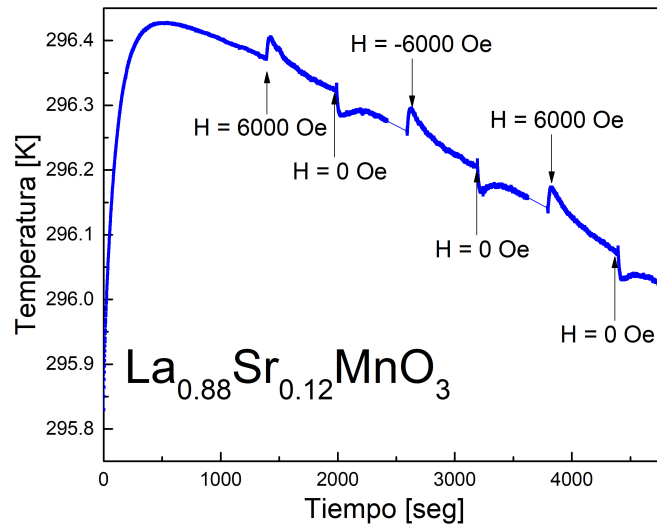


Figura 6.4: Mediciones directas del EMC para la muestra $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. Con flechas se indican los momentos en que aplicó o se quitó el campo magnético y su intensidad. Luego de aplicar el campo magnético se vio un aumento en la temperatura de la muestra y una disminución al quitarlo.

La medición se hizo a una temperatura de 296 K en este caso, la cual es un poco mayor que la T_c , por lo que el efecto no es el mayor, pero nos encontramos cerca de la transición. Al comenzar a medir la temperatura, tenemos que hacer circular corriente por el termómetro, por lo que se observa un aumento en la temperatura que mide debido a que calienta por la corriente que circula por él. Luego de un tiempo, se alcanza un máximo valor y el sistema en su conjunto relaja hacia una temperatura de equilibrio y comienza a enfriar.

Mientras termaliza, aplicamos el campo magnético hasta 6000 Oe, y luego de unos minutos lo apagamos. Esto se hace primero pasando de 0 a 6000 Oe y a 0 nuevamente, y luego de 0 a -6000 Oe y a 0. Lo que se ve en la figura es que siempre que prendemos el campo magnético, sin importar el signo, tenemos un aumento de la temperatura. Una vez que alcanza el máximo, decae siguiendo la recta de tendencia en donde estaba enfriando. Cuando apagamos el campo magnético, la temperatura baja por debajo de esta tendencia y luego trata de volver a la temperatura que tenía antes. Estas repeticiones, muestran que el efecto es independiente del signo del campo y repetible. En la figura 6.5, se muestra en detalle cómo se modifica la temperatura cuando prendemos y cuando apagamos el campo magnético H .

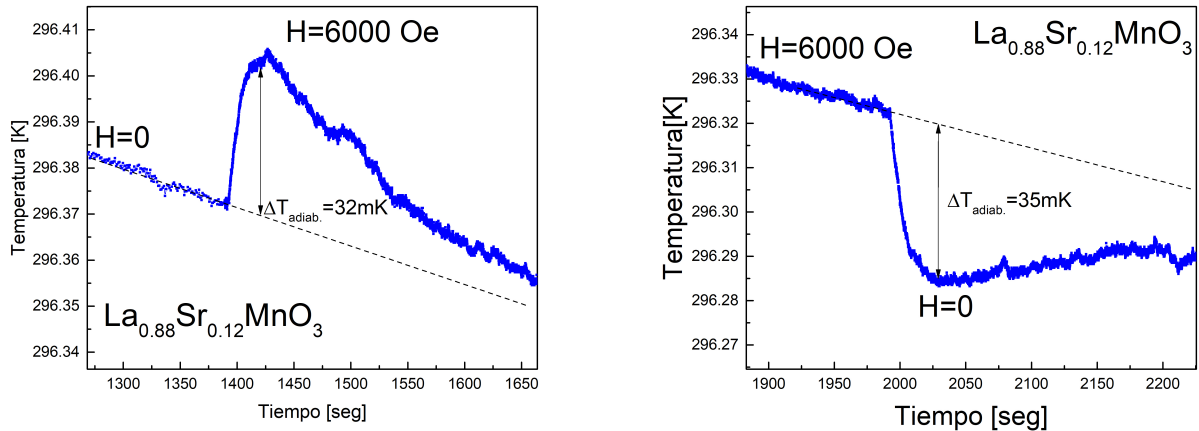


Figura 6.5: Cambio en la temperatura del Pt1000 cuando (a) se prende el campo magnético (b) cuando se apaga.

Las mediciones muestran que el cambio de temperatura en el Pt1000 es de 32 mK cuando prendemos y 35 mK cuando apagamos el campo. Estos valores son los medidos experimentalmente con el termómetro pt1000. Utilizando la ecuación 6.1 con las capacidades caloríficas del pt1000 (138 mJ/K) y del LSMO a temperatura ambiente (36.3 mJ/K) llegamos a que el valor de $\Delta T_{ad} = 203 \text{ mK}$ cuando aplicamos el campo magnético externo, y cuando lo quitamos llegamos a $\Delta T_{ad} = 216 \text{ mK}$.

6.2.2. $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

En el sistema $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$, el estado estable resultante de la competencia entre las fases FM(ferromagnética) y AFM-CO(antiferromagnético - orden de carga) está determinado por la temperatura. A pesar de que la fase AFM-CO es el estado fundamental, la diferencia de energía es pequeña con la fase FM. Por esa razón las inhomogeneidades estructurales características de las muestras cerámicas, pueden llegar a determinar las propiedades magnéticas locales. Mediante experimentos de scattering de neutrones se mostró que el estado AFM-CO puede ser descrito mediante dos redes interpenetradas de Mn [42], cada una con una diferente longitud de coherencia (algunos cientos de Å para el Mn^{+3} , y algunos miles para el Mn^{+4}). Las propiedades físicas pueden cambiar drásticamente por inhomogeneidades estructurales en esa escala. De esta forma las interfases entre granos representan el caso más drástico de disrupción de un cristal perfecto idealizado [120]. Se sabe que una de las formas de cambiar la relación de fases es con el tamaño de grano. Por lo que si trabajamos con tamaños de granos pequeños estaremos favoreciendo la fase FM, mientras que para tamaños de

grano mayores la fase AFM-CO será la favorecida.

En particular, esta manganita presenta separación de fases a $T = 150 \text{ K}$. En este trabajo, estudiamos dos muestras cerámicas con tamaño de grano muy diferente. La muestra $LCMO180nm$, presenta un tamaño de grano de 180 nm . Esto es un tamaño de grano en el que la mayor parte de la muestra se encuentra en un estado FM, por lo que lo diremos que es un tamaño de grano pequeño (a pesar de que es un tamaño de grano grande comparado al obtenido en películas delgadas policristalinas). Por otro lado, la muestra $LCMO1300nm$, tiene un tamaño de grano de 1300 nm , de manera de que el estado que resulta favorecido es el AFM-CO.

Este sistema también presenta una transición de paramagnético (PM) a ferromagnético (FM) a una temperatura de 225 K . En la figura 6.6, se muestra la magnetización en función de la temperatura para ambas muestras con un campo magnético aplicado de $H = 5000 \text{ Oe}$.

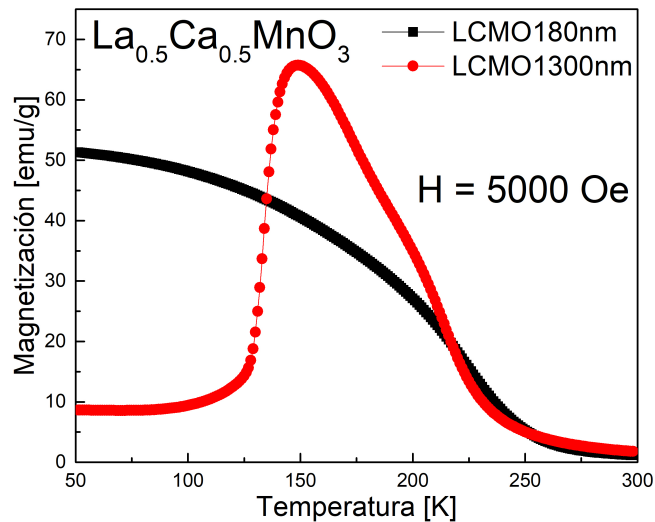


Figura 6.6: Magnetización en función de la temperatura para la muestra A (180 nm) y para la muestra E (1300 nm).

Visto desde 300 K a 50 K , en el sentido de enfriamiento del sistema, la muestra $LCMO180nm$ tiene su transición PM-FM en 225 K . Luego, a temperaturas más bajas, no encontramos más transiciones y se comporta como un material ferromagnético. En cambio, en la muestra $LCMO1300nm$, luego de la transición PM-FM en 205 K , la magnetización comienza a subir, incluso más rápido que en la muestra $LCMO180nm$, hasta su valor máximo en 150 K . En esta temperatura, es donde comienza la coexisten-

cia entre las fases FM y AFM-CO, lo que da lugar a un decrecimiento en la magnetización hasta llegar a un valor cercano a los 10 emu/g , el cual permanecerá casi constante desde los 100 K a los 50 K .

Midiendo las curvas de magnetización en función del campo magnético, se pudo calcular el EMC para ambas muestras. En la figura 6.7, se muestran los resultados obtenidos para $H = 6000 \text{ Oe}$.

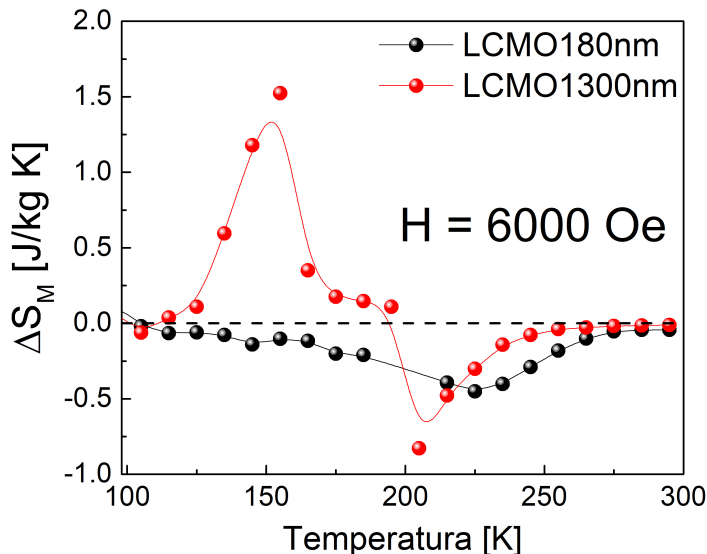


Figura 6.7: Cambio isotérmico de la entropía magnética en función de la temperatura para la muestra $LCMO180nm$, donde vemos un pico negativo como era de esperarse, y para la muestra $LCMO1300nm$, donde aparece dos picos de ΔS_M con signos distintos.

La muestra $LCMO180nm$ presenta un único pico a $225K$, que coincide con la T_c que se vio en las curvas de magnetización en función de la temperatura (figura 6.6). Este pico es negativo, que es lo que uno espera para este material y desaparece para temperaturas altas o bajas. Esta forma para la curva de ΔS_M es similar a la observada en las películas delgadas y bulks de los capítulos anteriores.

El caso de la muestra $LCMO1300nm$ es más complejo, además de un pico muy similar al de la muestra $LCMO180nm$ en $205K$, aparece un pico positivo centrado en 150 K , la temperatura donde ocurre la transición a un estado de coexistencia de fase FM y CO-AFM. Al ser un pico positivo, la interpretación en términos del EMC corresponde a un material que se enfría cuando se aplica un campo magnético externo. Una forma de comprobar si esto es así, es comparar estas mediciones con mediciones directas. Estas mediciones se llevaron a cabo como se explicó en la sección anterior. Los

resultados para ambas muestras aparecen en la figura 6.8, donde se muestra el cambio en la temperatura de cada muestra cuando se aplica un campo magnético externo de 6000 Oe .

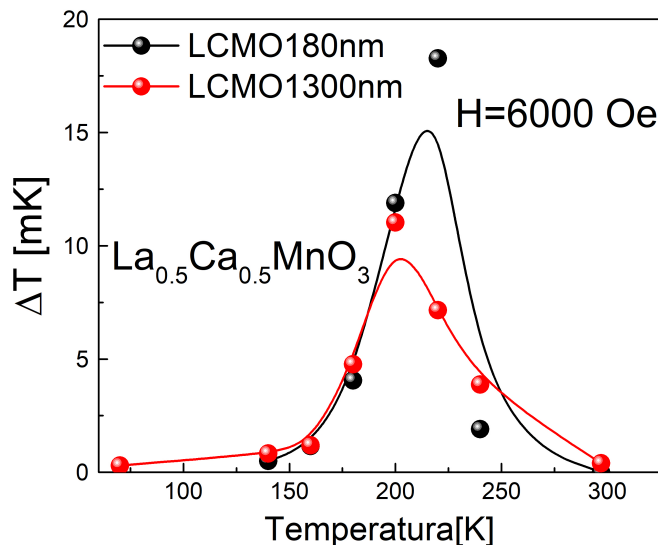


Figura 6.8: Medición de directa del EMC para las muestras $LCMO180nm$ y $LCMO1300nm$. Comparando con las mediciones de entropía, no se observa la presencia de un pico centrado en 150 K para la muestra $LCMO1300nm$.

En el caso de la muestra $LCMO180nm$, tenemos que el mayor cambio en la temperatura del termómetro (por lo tanto, en la muestra) se da en $T = 220 \text{ K}$ y es un cambio de 18 mK en el termómetro, lo que representa un cambio de temperatura adiabático calculado mediante la ecuación 6.1 de $\Delta T_{ad} = 180 \text{ mK}$. Solo se pudo medir variación en la temperatura entre 160 K y 240 K . Por fuera de este rango de temperatura, no se encontraron cambios medibles en el termómetro.

Para la muestra $LCMO1300nm$, aparece el pico correspondiente a la transición PM a FM a 205 K y representa un aumento de 11 mK ($\Delta T_{ad} = 150 \text{ mK}$) para un campo magnético de 6000 Oe . Pero cuando nos paramos en una zona cercana a 150 K , donde sabemos que hay una transición a un estado donde coexisten el FM y AFM-CO, no se ve el EMC inverso que esperábamos ver. Esta medición nos permite comprobar que lo que se ve en los cálculos de la variación de entropía magnética no es cierto para esta muestra, y nos muestra la importancia de medir el efecto de forma directa. Sin embargo, este resultado no era el esperado, ya que teniendo en cuenta que esta transición a 150 K es de primer orden, se esperaba que se produjera un cambio de temperatura apreciable en la muestra.

Una posible hipótesis está relacionada con la naturaleza intrínsecamente inhomogénea de esta composición. En este escenario, este hecho está relacionado con que la energía asociada con el cambio en la magnetización, cuando aplicamos el campo magnético, no se intercambia con el medio ambiente porque se usa internamente para modificar las paredes de dominio y se recupera cuando se apaga el campo magnético. Por eso no observamos un cambio de temperatura para la muestra de mayor tamaño de grano a 150 K. Por este motivo, el cambio de entropía magnética calculado por la relación de Maxwell fue convertido en trabajo magnético y no en calor intercambiado con el ambiente [119].

6.2.3. $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$

Este sistema es un poco más complejo que los anteriores, y se lo puede pensar como una combinación de las manganitas LCMO($La_{1-x}Ca_xMnO_3$) y PCMO($Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$) gracias a que el lantano y el praseodimio se encuentran presentes con el mismo estado de oxidación. Mientras el sistema LCMO tiene una transición PM-FM cerca de 220 K, para PCMO tenemos una transición PM-CO a esa temperatura. Por este motivo, para nuestra muestra de $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$ vemos una primer transición PM a FM-CO a 200 K y una segunda transición a FM a 75 K. En la figura 6.9 se muestra la medición de la magnetización en función de la temperatura para $H = 5000$ Oe.

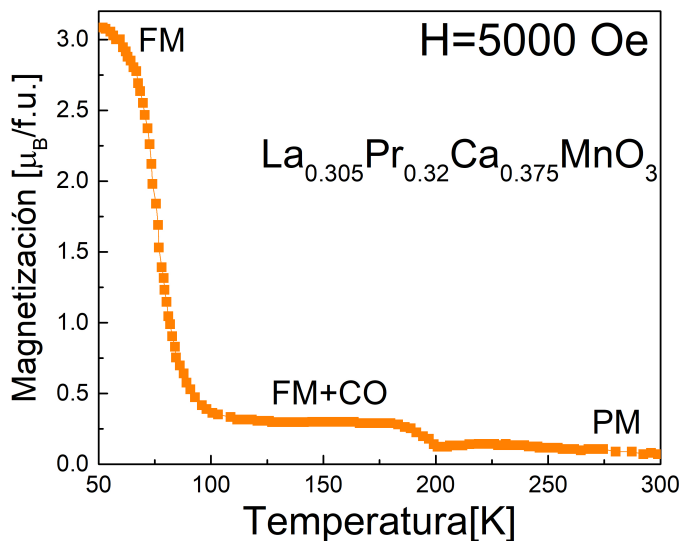


Figura 6.9: : Magnetización en función de la temperatura para la muestra $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.375}MnO_3$ a 5000 Oe.

A temperaturas altas, la muestra se encuentra en un estado paramagnético con una magnetización muy baja. Enfriando, esto cambia a partir de los 200 K , temperatura en la cual ocurre la transición de un estado PM a uno FM-CO, donde coexisten ferromagnetismo y orden de carga. Esto hace que la magnetización aumente hasta un valor $0.3 \mu_B/f.u.$ en el rango de temperatura entre 100 K y 200 K . Esta situación cambia, cuando se realiza la segunda transición de FM-CO a FM, donde tenemos un aumento abrupto de la magnetización hasta llegar a su valor máximo. A partir de esta curva tenemos dos temperaturas de interés donde se midió el EMC de forma directa.

A 200 K , donde se produce la primera transición, no pudimos observar ningún cambio significativo en la temperatura del pt1000, pero sí vimos un cambio en la segunda transición a 75 K . En la figura 6.10 se muestra la medición directa para este caso

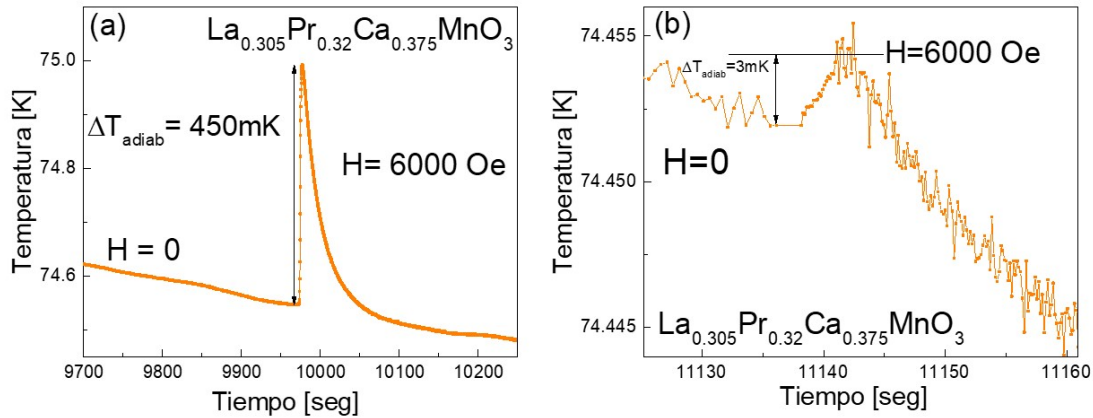


Figura 6.10: Temperatura del Pt1000 pegado a la muestra bulk de LPCMO (a) la primera vez que aplicamos el campo magnético (b) la segunda vez que aplicamos H .

Para las mediciones directas del EMC se observó un aumento de temperatura muy importante (450 mK) a 75 K cuando aplicamos 6000 Oe por primera vez (figura 6.10.a). Luego, al aplicarlo por segunda vez (e incluso una tercera), figura 6.10.b, el cambio que se observa resulta muy pequeño (3 mK). La única forma de volver a ver este efecto fue llevando la muestra a temperatura ambiente y volviendo a bajar a 75 K . Esto se explica porque la primera vez que se aplica el campo, durante esta transición que es de primer orden, un gran volumen de la muestra que estaba en estado AFM-CO cambia de fase y conserva su volumen FM al sacar el campo. Entonces, cuando se vuelve a aplicar el campo, sólo se ve el intercambio de calor asociado a ordenar y desordenar internamente los dominios FM. Este efecto es comparable al obtenido en un sistema FM homogéneo, como es caso de LSMO. Para recuperar el EMC inicial gigante,

hay recuperar la relación inicial de fases, y eso sólo es posible volviendo al estado PM. La magnitud del EMC lo haría un candidato importante para explorar este tipo de protocolos experimentales en películas delgadas. Sin embargo, la necesidad de volver a calentar para reproducir el EMC hace que este sistema no sea a en principio útil para aplicar en dispositivos de refrigeración magnética

6.3. Mediciones directas del EMC en películas delgadas

Una vez establecido el método para medir el EMC en muestras cerámicas, decidimos extenderlo a películas delgadas. El problema en este caso es que la cantidad de masa que tenemos es mucho menor que en muestras bulk, y además tenemos el sustrato que intercambia calor con la manganita. La idea de usar Si/SiO_2 como sustrato tiene la ventaja de que la capa de $1\mu m$ de SiO_2 , gracias a no ser un buen conductor térmico, ayuda a retrasar el intercambio de calor entre la manganita y el silicio.

Colocar un termómetro pt1000 en contacto con el film como en los casos anteriores no es lo correcto, por la diferencia de masas que tenemos entre el film y el Pt1000. Para poder medir el EMC lo que hicimos fue fabricar microtermómetros, mediante fotolitografía UV y evaporación, pistas o caminos de platino encima de las películas delgadas. En la figura 6.11, se muestra el diseño de estos caminos y como quedan luego del proceso de microfabricación.

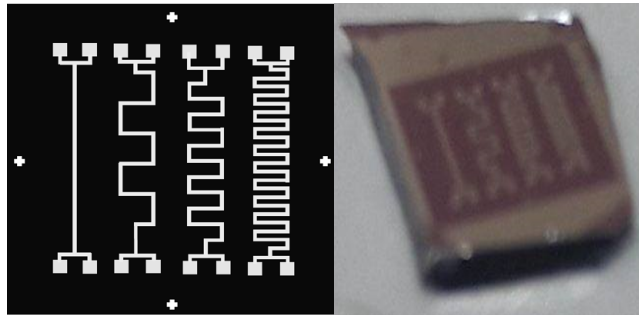


Figura 6.11: (a) Esquema de los microtermómetros de platino(b) foto después de la fabricación.

Sobre una superficie de $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ sobre el film, se depositaron los termómetros. Estos tienen anchos de 50, 75 y $100\ \mu m$ y 20 nm de espesor y distintas longitudes totales, de manera de tener diferentes resistencias, dándonos mayor resolución a la hora de medir el cambio de temperatura. En el caso de la figura 6.11.a, la resistencia

más baja es de 140Ω y se corresponde a la pista que se encuentra más a la izquierda, mientras la más alta es la del camino del extremo derecho que tiene una resistencia de 1400Ω . Estos caminos de platino se realizaron en la sala limpia del departamento de MEMS-CAC, CNEA. Primero mediante fotolitografía UV se definió sobre una fotorresina el patrón de los microtermómetros. Luego se depositó por evaporación el platino y mediante un lift-off final se removió la fotorresina, dejando solo el platino sobre la muestra. En los pads que se ven en la figura 6.11.a, se contactó eléctricamente y se midió la resistencia a cuatro puntas del camino.

Con lo aprendido en el caso bulk, se midió de la misma forma los films de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. En la figura 6.12 se muestra un ejemplo de las mediciones a $300 K$ y a $150 K$.

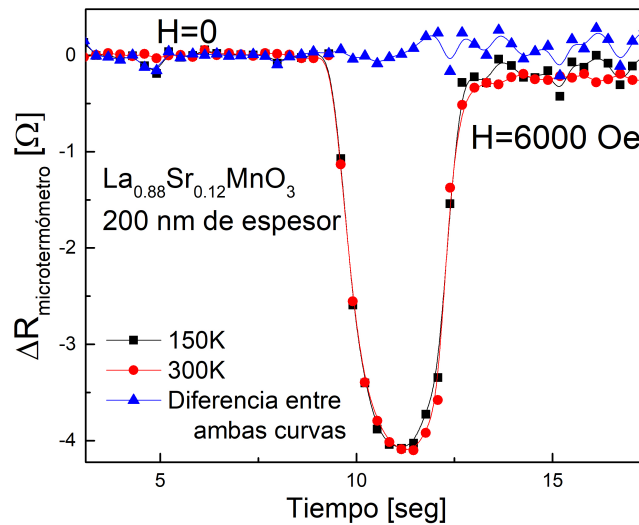


Figura 6.12: Variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo para el camino de Pt sobre el film de $x = 0.12$ de 200 nm para $300 K$ y $150 K$.

En la figura 6.12 se muestra la medición de la resistencia del camino de platino sobre el film de 200 nm de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. Se midió a $300 K$, donde sabemos que la muestra no presenta EMC y en $150 K$, cercano a la T_c , donde deberíamos ver el máximo aumento de temperatura. De esta forma, caracterizamos la señal de la inducción magnética en $300 K$ y la restamos a la medición de $150 K$. En este caso, por cómo fue la disposición del experimento, la inducción cuando prendemos el campo era negativa. Se restaron las dos curvas y lo obtenido es la curva azul, donde no se ve ningún aumento de la temperatura, o se encuentra tapado por el ruido. Esto se repitió para otras películas delgadas de films de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y no se observó modificación de

la temperatura. Esto no descarta que los películas presenten EMC, sino que en este caso es demasiado bajo el cambio de temperatura como para poder medirlo. Para los films de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, que tienen su transición PM-FM a temperatura ambiente, probamos lo mismo y los resultados para 200 nm de espesor se muestran en la figura 6.13.

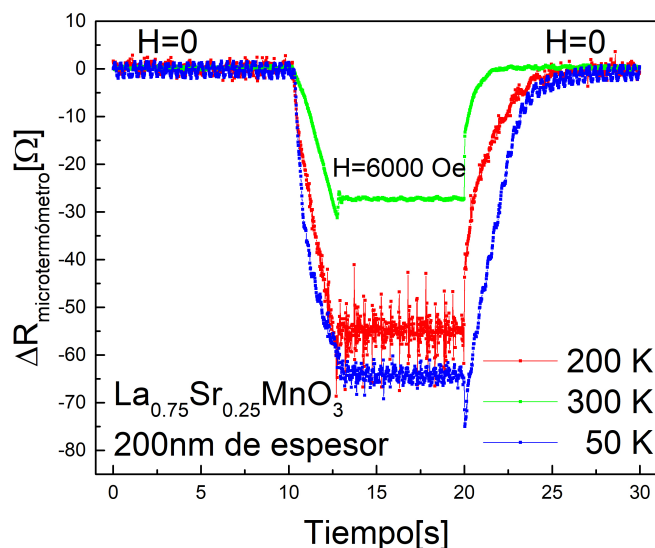


Figura 6.13: Mediciones de los caminos de Pt sobre la película de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ de 200 nm de espesor.

Realizamos la medición a tres temperaturas distintas: 300 K, 200 K y 50 K. En todos los casos vimos, además de la inducción magnética que esperábamos, un cambio importante en la resistencia del termómetro. Esto se debe a que cuando hacemos pasar corriente por el camino de platino, una parte de esa corriente se va por la manganita, poniéndose en paralelo con el camino de platino. Esto hace que la resistencia que medimos es una parte la del platino con la magnetorresistencia del LSMO en paralelo. Para evitar ver tanto la inducción magnética como la magnetorresistencia del material, cambiamos el experimento y pasamos a utilizar sensores IR.

6.4. Mediciones directas del EMC en bulk utilizando un sensor IR

Utilizamos un sensor comercial mlx90614, que permite medir la temperatura de un objeto sin estar en contacto con el mismo. El sensor puede medir desde 200 K hasta

400 K , lo que nos permite utilizarlo para los films de $x = 0.25$ que tienen T_c ambiente, pero no para los de $x = 0.12$ que tienen la T_c alrededor de 150 K . La resolución informada por el fabricante es de 20 mK , por lo que estamos en limite de lo que esperamos detectar para films. De la misma forma que hicimos con los termómetros de platino, primero probamos midiendo en bulk. Si bien el bulk de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ tiene una T_c de 350 K , lo que lo hace imposible de medir en el laboratorio, podemos usar el bulk de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. En la figura 6.14 se muestran las mediciones obtenidas.

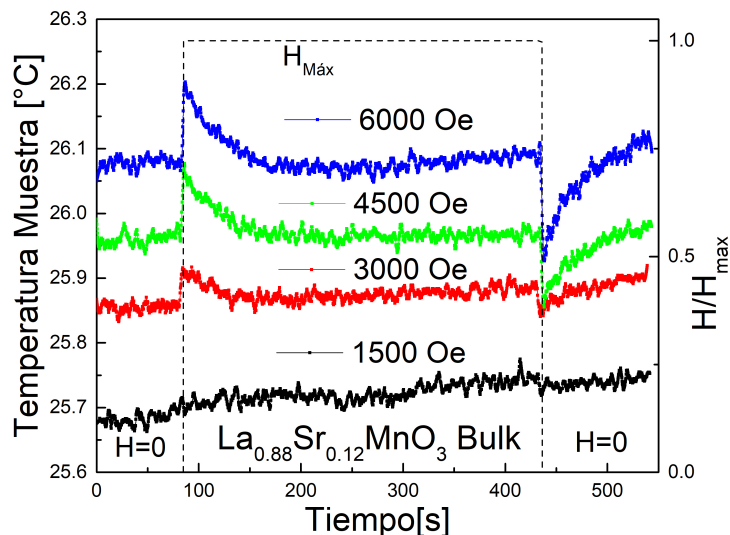


Figura 6.14: Mediciones de la temperatura en función del tiempo con el sensor IR para el bulk de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$. La línea punteada representa el campo magnético máximo aplicado.

Se midió el EMC de forma directa para distintos campos magnéticos. Se puede ver que cuando aplicamos el campo ($t = 85\text{ seg}$), aparece un aumento muy rápido en la temperatura de la muestra, que luego de alcanzar su máximo valor relaja a la temperatura que tenía antes de aplicar el campo magnético. Este aumento en la temperatura depende directamente del valor del campo, aunque para el caso de $H = 1500\text{ Oe}$ no pudimos ver nada porque estamos por debajo de la resolución del sensor (20 mK). Cuando sacamos el campo magnético externo, vemos una disminución de la temperatura de la muestra, que sigue siendo mayor mientras mayor sea H . Estas mediciones se repitieron con campos magnéticos negativos, observando los mismos resultados.

Para el caso de $H = 6000\text{ Oe}$ vimos un aumento de 130 mK con este método. Comparándolo con el valor obtenido en el experimento con el termómetro pt1000, donde obtuvimos para la misma muestra $\Delta T_{ad} = 200\text{ mK}$, se puede decir que es comparable.

6.5. Simulaciones del EMC en películas delgadas

La medición del EMC en películas delgadas es un tema que en la actualidad se encuentra en sus primeras etapas. En la literatura podemos encontrar ejemplos de este tipo de mediciones para películas gruesas, con espesores superiores a $1 \mu m$, como mínimo un orden de magnitud mayor que los espesores con los que trabajamos en esta tesis. Los casos de películas delgadas donde se midió de forma directa con los espesores más pequeños son los de Mansanares et al [121] y Doentgen et al [122] donde por dos métodos distintos llegan a medir el cambio de temperatura en films de gadolinio de entre $1 \mu m$ a $3 \mu m$. Por otro lado, Cugini [123] estimó el error que se cometió al medir de forma directa ΔT en función de la masa del material que presenta EMC cuando tenemos una condición adiabática no ideal. Esto es similar en el caso de los films, donde hay un intercambio de calor entre la película y el sustrato. En la figura 6.15 se muestran el error en ΔT_{ad} en función de la masa extraído de la referencia [123].

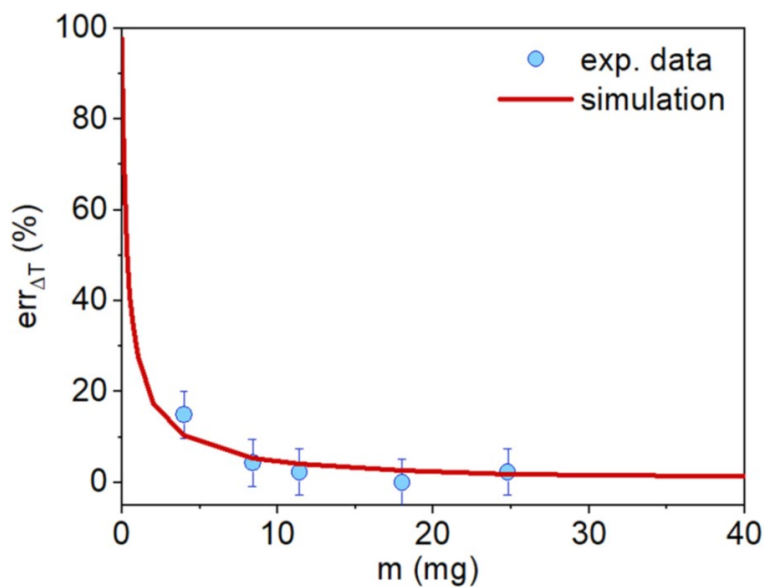


Figura 6.15: Error en la medición directa del aumento de temperatura en función de la masa del material. Para masas pequeñas como las que tenemos en los films, el error diverge [123].

Para los materiales bulk que utilizamos en este capítulo, teníamos masas del orden de algunas decenas de mg , por lo que el error en sus mediciones es chico. Sin embargo, los films delgados con los que trabajamos presentan masas en el orden de los μg . En esa zona, para masas tan pequeñas, el error es muy grande como para poder medir el cambio de temperatura de forma directa. Esto principalmente ocurre por el intercambio de calor con otras fuentes, en especial en nuestro caso con el sustrato de silicio. Para

ejemplificar esto, realizamos simulaciones computacionales del sistema.

Para simular las películas delgadas, partimos de la ecuación de calor para el caso de tres dimensiones:

$$\rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-k \cdot \vec{\nabla} T) = Q \quad (6.2)$$

Donde ρ es la densidad del material, c_p es su calor específico a presión constante y k es la conductividad térmica. La temperatura T es función de las tres variables espaciales (x, y, z) y del tiempo t . El término de la derecha Q es un indicador de la cantidad de calor absorbido o liberado por el sistema y tiene unidades de $\frac{\text{potencia}}{\text{volumen}}$, por lo que indica cuanto calor es absorbido o liberado por unidad de tiempo y de volumen. En el caso del efecto magnetocalórico podemos escribir Q como:

$$Q = -T \frac{\partial M}{\partial T} \cdot \frac{dH}{dt} \quad (6.3)$$

Donde M es la magnetización y H es el campo magnético que aplicamos. Lo interesante y que vale la pena destacar es que este término depende de dos factores principales. El primero es la derivada $\frac{\partial M}{\partial T}$, que si recordamos el caso indirecto es lo que calculábamos antes de integrar en H y obtener el EMC, y por la relación de Maxwell (ver ecuación 1.2) es la derivada de la entropía con el campo magnético $\frac{\partial S}{\partial H}$. Por lo tanto en esta cantidad $\frac{\partial M}{\partial T}$, tenemos cuantificado cuan fuerte es el EMC y podemos obtenerlo de las mediciones experimentales de magnetización en función de H que realizamos en los capítulos anteriores. Por otro lado, tenemos la otra derivada $\frac{dH}{dt}$, donde podemos modificar la velocidad con la que se aplica el campo magnético. En nuestros experimentos este valor es de 3000 Oe/s .

Para facilitar los cálculos, tomamos como hipótesis que la conductividad térmica k es isótropa y homogénea, y la conducción de calor ocurre en una única dirección transversal al sustrato, la cual tomaremos como el eje x . Con estas consideraciones, la ecuación de calor queda:

$$\rho \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} - k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = Q \quad (6.4)$$

Donde podemos despejar la derivada temporal de T :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + g(x, t) \quad (6.5)$$

Con $\alpha = \frac{k}{\rho c_p}$ y $g(x, t) = \frac{Q}{\rho c_p}$. El siguiente paso para poder realizar las simulaciones es discretizar las derivadas en t y en x , de manera de que quedan expresadas como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx \frac{T_{N+1} - T_N}{\Delta t} \quad (6.6)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \approx \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{(\Delta x)^2} = \frac{T_{i+1} - T_i}{(\Delta x)^2} + \frac{T_{i+1} - T_i}{(\Delta x)^2} \quad (6.7)$$

Notese que con i representamos la posición i , mientras que el tiempo queda discretizado en N pasos. Reemplazando las ecuaciones 6.6 y 6.7 en 6.5 se obtiene la expresión para calcular el cambio de temperatura en la posición i en el tiempo N

$$\frac{\partial T_{i,N}}{\partial t} = \alpha \left(\frac{T_{i+1,N} - T_{i,N}}{(\Delta x)^2} + \frac{T_{i+1,N} - T_{i,N}}{(\Delta x)^2} \right) + g(x, t) \quad (6.8)$$

Por lo que si queremos saber cual es la temperatura en un instante de tiempo $N + 1$:

$$T_{i,N+1} = T_{i,N} + \frac{\partial T_{i,N}}{\partial t} \cdot \Delta t \quad (6.9)$$

De esta forma, para que esta suma converja desde el instante de tiempo 0 al $N + 1$, tenemos que pedir la condición de convergencia:

$$\alpha < \frac{1}{2} \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \quad (6.10)$$

Los valores de α que utilizamos son $\alpha_{LSMO} = 6.66 * 10^{-7} m^2/s$ y $\alpha_{SiO_2} = 7.2 * 10^{-7} m^2/s$. Se simuló una película delgada de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ de $100 nm$ crecidas sobre sustratos de Si/SiO_2 . Este sustrato se compone de $0.5 mm$ de silicio y por encima tenemos $1 \mu m$ de SiO_2 amorfo. Es sobre esta capa que se crece la manganita LSMO. La cantidad de silicio es 500 veces mayor que la capa de dióxido de silicio, por lo que computacionalmente resulta muy complicado de simular completamente y vamos a ponerlo en nuestra simulaciones como una condición de contorno. Para cumplir con la condición de convergencia de la ecuación 6.10, tomamos $\Delta x = 100 nm$, por lo que el paso temporal queda en $\Delta t = 10^{-9} s$. De esta forma, el primer punto que simulamos es la capa de LSMO de $100 nm$ y debajo tenemos diez puntos más que corresponden al $1 \mu m$ de SiO_2 . Las dimensiones perpendiculares al eje x fueron tomadas como un cuadrado de $0.5 mm * 0.5 mm$.

Las condiciones de contorno que impusimos son dos. La primera tiene que ver con el alto vacío que hicimos en este experimento, por lo que eliminamos el intercambio de calor entre la manganita y lo que pudiera tener por encima. La otra condición de contorno es la interfaz del dióxido de silicio con el silicio. Para esto dejamos la temperatura del silicio fija a $T_0 = 20^\circ C$.

El procedimiento que simulamos es un film a una temperatura fija sin campo mag-

nético aplicado. Cuando prendemos el campo magnético, solo la posición $i = 0$, la cual corresponde a la manganita, recibe un calor $Q \cdot \Delta t$ por unidad de volumen. Esto hace que aumente su temperatura y es la forma en la cual introducimos el EMC a las simulaciones. Al estar en contacto térmico con la superficie del dióxido de silicio (el cual sigue a $20^\circ C$) se produce un intercambio de calor en el siguiente intervalo temporal. Esto continúa entre los siguientes puntos del SiO_2 hasta llegar a la superficie del silicio. Finalmente después de un cierto tiempo, lo que ingresa de calor desde la manganita es lo mismo que lo que sale desde el SiO_2 al silicio, llegando a un estado estacionario.

En la figura 6.16 se muestra el campo de temperatura para la simulación de un film de LSMO de 100 nm sobre SiO_2 para distintos tiempos.

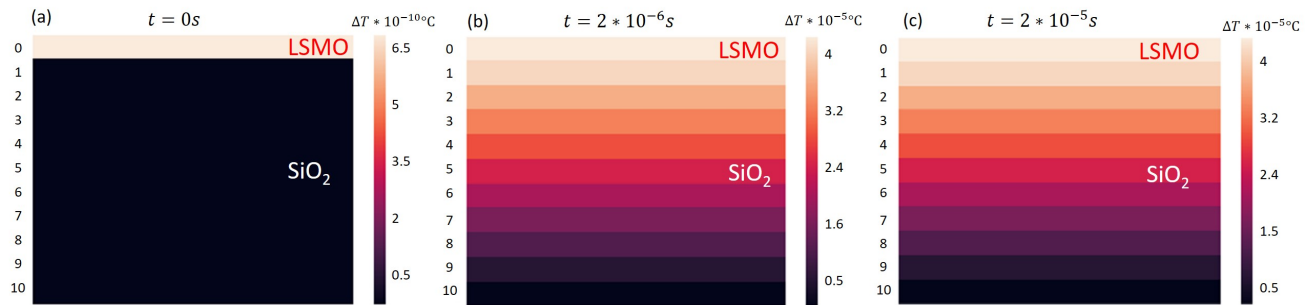


Figura 6.16: (a) Configuración inicial donde se prende el campo magnético y la temperatura del film comienza a aumentar, mientras el dióxido de silicio se encuentra a $20^\circ C$. (b) El calor fluye desde el LSMO hacia el silicio pasando por el SiO_2 . (c) Después de un tiempo de $2 \cdot 10^{-5} s$ se llega a un régimen estacionario, a pesar de que el campo magnético sigue aumentando.

De las simulaciones vemos que el tiempo en el que se llega a una situación estacionaria es muy pequeño del orden de algunos μs . Este tiempo es mucho menor que los $2 s$ que tardamos en llegar al campo magnético máximo. Además de esto, el cambio de temperatura al que llega la película delgada es muy chico como para medirlo con un termómetro convencional. Para los valores de α que tenemos para el LSMO y el silicio, el aumento máximo de temperatura es de 0.043 mK , muy por debajo de lo medido en el caso bulk. En la figura 6.17 se muestra como es la evolución de la temperatura para el film y la capa de SiO_2 en función del tiempo.

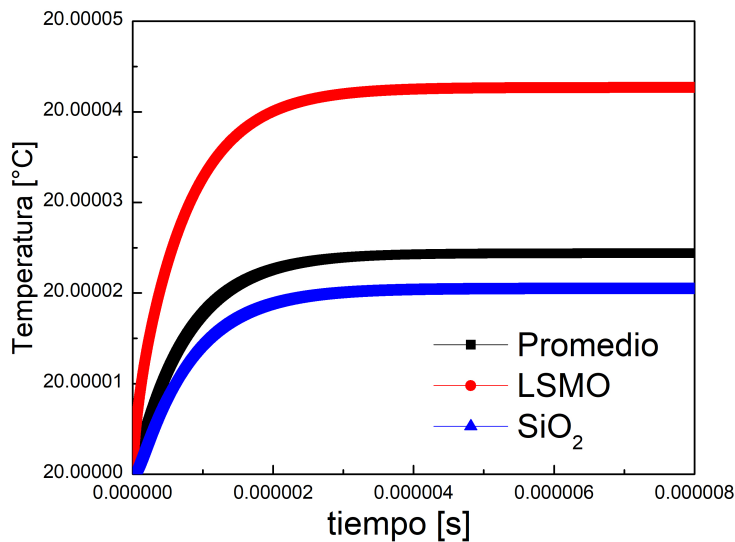


Figura 6.17: Simulación de la temperatura en función del tiempo para una película delgada de 100nm de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ sobre $1\ \mu m$ de SiO_2 , el cual está en contacto con un sustrato de silicio. Después de un tiempo corto, se llega a una temperatura de equilibrio.

Del gráfico se ve con claridad que el film de LSMO comienza a subir su temperatura más rápidamente que el dióxido de silicio. Luego de un tiempo corto (comparado con los 2 s que tarda en llegar al campo magnético máximo) se llega a este equilibrio donde la potencia inyectada por el cambio en la magnetización es igual al intercambio de calor entre el SiO_2 y el silicio. Si apagáramos el campo, la temperatura bajaría a $20^\circ C$ en un tiempo equivalente.

Esto nos da una idea de la complejidad de medir el cambio de temperatura en un film delgado para espesores menores del micrón. La poca masa disponible para sensar y el sustrato que se encuentra en una proporción mucho más grande que el film, hacen que el aumento de temperatura sea pequeño y que se produzca en un intervalo muy corto de tiempo.

6.6. Conclusiones

En este capítulo medimos de forma directa el EMC a partir de mediciones de la temperatura de materiales bulk cuando aplicamos campos magnéticos externos. Las manganitas utilizadas presentan grandes diferencias en su comportamiento, desde $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ con una transición PM-FM homogénea a temperatura ambiente,

$La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ con separación de fase según su tamaño de grano, y $La_{0.305}Pr_{0.32}Ca_{0.325}MnO_3$ donde la coexistencia de fases promueve un EMC irreversible a bajas temperaturas. En el caso de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$, incluso pudimos medir el efecto por dos métodos distintos: con un termómetro pt1000 y utilizando un sensor IR. En todos los casos, se obtuvo cambios de temperatura importantes para un campo magnético externo de 6000 *Oe*.

El caso de las películas delgadas es diferente. Las señales que vienen de la inducción magnética y de la magnetorresistencia terminan tapando el cambio de temperatura en el film. Mediante simulaciones computacionales, estimamos que el cambio de temperatura es del orden las centésimas de *mK* y desaparece luego de un tiempo muy corto. Sin embargo, el hecho de poder incorporar el EMC en micro y nanodispositivos, hace que dejemos abierta la puerta a pensar nuevas estrategias para intentar medirlo. Tenemos el conocimiento suficiente como para poder encarar esta problemática minimizando los problemas experimentales encontrados. Por ejemplo, eligiendo una composición que maximice el efecto, aunque esto sea a una temperatura por debajo de ambiente y/o utilizando un sustrato con menor conductividad térmica que el SiO_2 . Una propuesta a explorar en este caso es el SiO_2 mesoporoso, cuya conductividad térmica es mucho menor que el film denso [124]. Sin embargo, frente a los prometedores resultados del capítulo anterior deberíamos explorar otras estrategias de depósito si queremos que los poros permanezcan vacíos, utilizando otras técnicas de depósito sobre el film mesoporoso

Capítulo 7

Conclusiones Generales

En esta tesis se estudió el efecto magnetocalórico (EMC) en películas delgadas y heteroestructuras mixtas. El trabajo se centró en tres sistemas: películas delgadas de una sola capa de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) crecida sobre distintos sustratos, películas bicapas crecidas sobre SiO_2 y LSMO depositado sobre películas de SiO_2 mesoporoso. Por último, se estudió la forma de medir el EMC de forma directa en películas delgadas.

La técnica utilizada en todos los casos para depositar las películas delgadas fue ablación por láser pulsado (PLD), la cual resultó ser una técnica muy confiable y reproducible para depositar LSMO sobre una gran variedad de sustratos. Los blancos utilizados en esta técnica fueron sintetizados dentro del Departamento de Física de la Materia Condensada, y en especial el blanco de $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ fue sintetizado en el marco de esta tesis doctoral.

Comenzamos creciendo películas delgadas de $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ y $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ sobre SiO_2 , Pt y STO . Los films fueron caracterizados estructural y magnéticamente. De esta forma pudimos explicar y entender la física de estos sistemas, que nos sirvieron como punto de partida para pasar luego a sistemas más complejos. En especial, podemos resumir que al pasar de bulk a film, tenemos cambios importantes en el EMC: su T_c disminuye, se reduce el máximo valor de cambio de entropía magnética ΔS_{max} y aumenta el intervalo donde el EMC es considerable δT_{FWHM} . Conocer esto nos permitió proponer un sistema donde pudimos mejorar el EMC, como son las bicapas estudiadas en el capítulo 4. Para estos sistemas, se pudo ampliar el rango de temperatura δT_{FWHM} y mejorar la figura de mérito RC, respecto de los films de una sola capa. También pudimos estudiar las propiedades magnéticas y el EMC del LSMO cuando es depositado por PLD sobre un film delgado de SiO_2 mesoporoso, donde vimos que hay diferencias en el crecimiento y sus propiedades al caso crecido sobre SiO_2 denso. Con esta experiencia, incluso podríamos adentrarnos en un futuro a sistemas más complejos.

En términos de la técnica de crecimiento, si bien la calidad de las películas es alta, hay espacio para mejoras que se puedan hacer en este sentido, para poder obtener muestras con mejores propiedades. En particular, en esta tesis se explica por qué es necesario un tratamiento térmico post-depósito y cómo el espesor crecido modifica las propiedades de los films. Un camino para continuar en este sentido es poder obtener un mejor control de la capa muerta magnética cuando crecemos films, en particular para el crecimiento epitaxial. Para esto uno tendría que estudiar de forma sistemática cómo la presión y la temperatura de depósito modifican el crecimiento de los films. Incluso esto podría llevar a tener un método para controlar el tamaño de grano en películas policristalinas por PLD.

Las bicapas muestran un resultado interesante. El hecho de que el orden entre capas no afecte sus propiedades magnéticas, y además que esto ocurra para films policristalinos, da lugar a que se puedan incorporar a otros dispositivos con funcionalidades ajenas al EMC sin mayores dificultades. Nosotros estudiamos este sistema para las dos concentraciones de Sr con las que trabajamos, pero cambiar el material de algunas de las capas, o agregar capas adicionales es posible y nos permite tener una infinidad de combinaciones, permitiendo adaptarse a distintas necesidades.

En el capítulo 5, teníamos como objetivo sintetizar por PLD nanopartículas de LSMO dentro de los poros de SiO_2 mesoporoso. La caracterización estructural y magnética que llevamos adelante sugiere que hay una estructura distinta a la que vemos en películas similares crecidas sobre SiO_2 denso. Muchos de los resultados obtenidos apuntan a que podría haberse logrado el objetivo, pero no son concluyentes aún. Necesitamos realizar nuevas mediciones con otras técnicas (TEM) y con equipos con mejor resolución y que nos permitan llegar a temperaturas menores a $50 K$ (SQUID) para poder confirmarlo. De todas formas, este resultado es muy promisorio, ya que la estructura de las manganitas es compleja y al día de hoy no se ha reportado el llenado de mesoporos con estos compuestos. Las aplicaciones de esto trascienden a dispositivos de refrigeración magnética y será expandido hacia otras líneas de investigación dentro del grupo.

El objetivo más ambicioso de esta tesis era poder medir de forma directa el EMC en películas delgadas. En muestras cerámicas se pudo medir y se desarrolló un protocolo de medición con el cual se midieron 3 composiciones distintas. Este protocolo es extensible a cualquier material que presente EMC. En films no pudimos lograrlo exitosamente aún, pero la forma en la que encaramos este problema y el conocimiento logrado nos permitirán seguir avanzando en futuros trabajos.

Para terminar, dada la variedad de sistemas en los cuales estudiamos el EMC de películas delgadas de LSMO y la infinidad de otros sistemas que pueden pensarse, esta

tesis doctoral puede ser un buen punto de partida para todo aquel que quiera adentrarse dentro del complejo, pero muy interesante estudio y aplicaciones del EMC en películas delgadas y heteroestructuras.

Publicaciones a las que dio origen esta Tesis

- «Magnetocaloric effect in nanocrystalline manganite bilayer thin films». S. Passanante, L.P. Granja, C. Albornoz, D. Vega, D. Goijman, M.C. Fuertes, C. Ferreyra, L. Ghivelder, F. Parisi, M. Quintero, Journal of Magnetism and Magnetic Materials - 2022 - <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169545>
- «Magnetocaloric Effect in $La_{0.88}Sr_{0.12}MnO_3$ films». S. Passanante, D. Goijman, M. Linares Moreau, A.G. Leyva, C. Albornoz, D. Rubi, C. Ferreyra, D. Vega, L.P. Granja, M. Quintero. Simposio XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXIII) - 2018 - <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.063>

Bibliografía

- [1] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu, Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient, *Advanced Materials* 23 (7) (2010) 821–842. doi:10.1002/adma.201002180.
- [2] K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, *Reports on Progress in Physics* 68 (6) (2005) 1479–1539. doi:10.1088/0034-4885/68/6/r04.
- [3] J. Joule, XXXII. on the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 23 (152) (1843) 263–276. doi:10.1080/14786444308644730.
- [4] W. Thomson, *Encyclopedia of the Physical Sciences*, Richard Greenand Company, 2nd edition, 1860.
- [5] P. Weiss, A. Piccard, Le phénomène magnétocalorique, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 7 (1) (1917) 103–109. doi:10.1051/jphystap:019170070010300.
- [6] P. Debye, Einige bemerkungen zur magnetisierung bei tiefer temperatur, *Annalen der Physik* 386 (25) (1926) 1154–1160. doi:10.1002/andp.19263862517.
- [7] W. F. Giaque, A THERMODYNAMIC TREATMENT OF CERTAIN MAGNETIC EFFECTS. a PROPOSED METHOD OF PRODUCING TEMPERATURES CONSIDERABLY BELOW 1° ABSOLUTE, *Journal of the American Chemical Society* 49 (8) (1927) 1864–1870. doi:10.1021/ja01407a003.
- [8] G. V. Brown, Magnetic heat pumping near room temperature, *Journal of Applied Physics* 47 (8) (1976) 3673–3680. doi:10.1063/1.323176.

- [9] V. K. Pecharsky, J. K. A. Gschneidner, Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, *Physical Review Letters* 78 (23) (1997) 4494–4497. doi:10.1103/physrevlett.78.4494.
- [10] H. Wada, Y. Tanabe, Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$, *Applied Physics Letters* 79 (20) (2001) 3302–3304. doi:10.1063/1.1419048.
- [11] A. Planes, L. Mañosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, Magnetocaloric effect in heusler shape-memory alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2) (2007) 2767–2769. doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.1041.
- [12] B. G. Shen, J. R. Sun, F. X. Hu, H. W. Zhang, Z. H. Cheng, Recent progress in exploring magnetocaloric materials, *Advanced Materials* 21 (45) (2009) 4545–4564. doi:10.1002/adma.200901072.
- [13] M.-H. Phan, S.-C. Yu, Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308 (2) (2007) 325–340. doi:10.1016/j.jmmm.2006.07.025.
- [14] V. Pecharsky, K. Gschneidner, A. Pecharsky, A. Tishin, Thermodynamics of the magnetocaloric effect, *Physical Review B* 64 (14) (sep 2001). doi:10.1103/physrevb.64.144406.
- [15] A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, A. Poredoš, *Magnetocaloric Energy Conversion*, Springer International Publishing, 2015. doi:10.1007/978-3-319-08741-2.
- [16] R. Bjørk, C. Bahl, M. Katter, Magnetocaloric properties of $\text{LaFe}_{13-x-y}\text{Co}_x\text{Si}_y$ and commercial grade Gd , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (24) (2010) 3882–3888. doi:10.1016/j.jmmm.2010.08.013.
- [17] J. Kaštil, P. Javorský, J. Kamarád, E. Šantavá, Magnetocaloric effect of Gd-Tb alloys: influence of the sample shape anisotropy, *Applied Physics A* 104 (1) (2010) 205–209. doi:10.1007/s00339-010-6105-2.
- [18] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ compounds and their hydrides, *Physical Review B* 67 (10) (mar 2003). doi:10.1103/physrevb.67.104416.

- [19] N. H. Dung, L. Zhang, Z. Q. Ou, E. Brück, From first-order magneto-elastic to magneto-structural transition in $(\text{mn,fe})_{1.95}\text{p}_{0.50}\text{si}_{0.50}$ compounds, *Applied Physics Letters* 99 (9) (2011) 092511. doi:10.1063/1.3634016.
- [20] Z. M. Wang, G. Ni, Q. Y. Xu, H. Sang, Y. W. Du, Magnetocaloric effect in perovskite manganites $\text{La}_{0.7-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Journal of Applied Physics* 90 (11) (2001) 5689–5691. doi:10.1063/1.1415055.
- [21] A. Szewczyk, M. Gutowska, B. Dabrowski, T. Plackowski, N. P. Danilova, Y. P. Gaidukov, Specific heat anomalies in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 0.12 x 0.2, *Physical Review B* 71 (22) (jun 2005). doi:10.1103/physrevb.71.224432.
- [22] T. Gottschall, K. P. Skokov, M. Fries, A. Taubel, I. Radulov, F. Scheibel, D. Benke, S. Riegg, O. Gutfleisch, Making a cool choice: The materials library of magnetic refrigeration, *Advanced Energy Materials* 9 (34) (2019) 1901322. doi:10.1002/aenm.201901322.
- [23] S. Gläser, L. T. Espinoza, C. Gandenberger, M. Faulstich, Raw material criticality in the context of classical risk assessment, *Resources Policy* 44 (2015) 35–46. doi:10.1016/j.resourpol.2014.12.003.
- [24] R. Gauß, G. Homm, O. Gutfleisch, The resource basis of magnetic refrigeration, *Journal of Industrial Ecology* 21 (5) (2016) 1291–1300. doi:10.1111/jiec.12488.
- [25] J. Lyubina, Magnetocaloric materials for energy efficient cooling, *Journal of Physics D: Applied Physics* 50 (5) (2017) 053002. doi:10.1088/1361-6463/50/5/053002.
- [26] C. W. Miller, D. D. Belyea, B. J. Kirby, Magnetocaloric effect in nanoscale thin films and heterostructures, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 32 (4) (2014) 040802. doi:10.1116/1.4882858.
- [27] S. D. Bader, Colloquium: Opportunities in nanomagnetism, *Reviews of Modern Physics* 78 (1) (2006) 1–15. doi:10.1103/revmodphys.78.1.
- [28] C. L. Dennis, R. P. Borges, L. D. Buda, U. Ebels, J. F. Gregg, M. Hehn, E. Jouguelet, K. Ounadjela, I. Petej, I. L. Prejbeanu, M. J. Thornton, The defining length scales of mesomagnetism: a review, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (49) (2002) R1175–R1262. doi:10.1088/0953-8984/14/49/201.

- [29] J. Nogués, I. K. Schuller, Exchange bias, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192 (2) (1999) 203–232. doi:10.1016/s0304-8853(98)00266-2.
- [30] J. H. Belo, A. L. Pires, J. P. Araújo, A. M. Pereira, Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale, *Journal of Materials Research* 34 (1) (2018) 134–157. doi:10.1557/jmr.2018.352.
- [31] Y. Hu, Y. Wang, Z. Li, X. Chi, Q. Lu, T. Hu, Y. Liu, A. Du, F. Shi, Low-field magnetocaloric effect in single crystals controlled by magnetocrystalline anisotropy, *Applied Physics Letters* 113 (13) (2018) 133902. doi:10.1063/1.5052412.
- [32] A. Tishin, Y. Spichkin, V. Zverev, P. Egolf, A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body, *International Journal of Refrigeration* 68 (2016) 177–186. doi:10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020.
- [33] V. Franco, K. R. Pirota, V. M. Prida, A. M. J. C. Neto, A. Conde, M. Knobel, B. Hernando, M. Vazquez, Tailoring of magnetocaloric response in nanostructured materials: Role of anisotropy, *Physical Review B* 77 (10) (mar 2008). doi:10.1103/physrevb.77.104434.
- [34] R. Salakhova, A. Pyatakov, V. Zverev, B. Pimentel, R. C. Vivas, L. Makarova, N. Perov, A. Tishin, A. Shtil, M. Reis, The frequency dependence of magnetic heating for $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 470 (2019) 38–40. doi:10.1016/j.jmmm.2017.11.126.
- [35] P. Lampen, N. S. Bingham, M. H. Phan, H. Kim, M. Osofsky, A. Piqué, T. L. Phan, S. C. Yu, H. Srikanth, Impact of reduced dimensionality on the magnetic and magnetocaloric response of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Applied Physics Letters* 102 (6) (2013) 062414. doi:10.1063/1.4792239.
- [36] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Spin waves in the antiferromagnet perovskite LaMnO_3 : A neutron-scattering study, *Physical Review B* 54 (21) (1996) 15149–15155. doi:10.1103/physrevb.54.15149.
- [37] V. M. Goldschmidt, Die gesetze der krystallochemie, *Die Naturwissenschaften* 14 (21) (1926) 477–485. doi:10.1007/bf01507527.
- [38] <https://folk.universitetetioslo.no/ravi/activity/ordering/spinfig.html>, University of Oslo (2014).

- [39] M. B. Salamon, M. Jaime, The physics of manganites: Structure and transport, *Reviews of Modern Physics* 73 (3) (2001) 583–628. doi:10.1103/revmodphys.73.583.
- [40] S. Majumdar, S. van Dijken, Pulsed laser deposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: thin-film properties and spintronic applications, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (3) (2013) 034010. doi:10.1088/0022-3727/47/3/034010.
- [41] E. Dagotto, Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: the physics of manganites and related compounds, Vol. 136, Springer Science & Business Media, 2013.
- [42] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, Charge, orbital, and magnetic ordering in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, *Physical Review B* 55 (5) (1997) 3015–3023. doi:10.1103/physrevb.55.3015.
- [43] M. Sturge, The jahn-teller effect in solids, in: *Solid State Physics*, Elsevier, 1968, pp. 91–211. doi:10.1016/s0081-1947(08)60218-0.
- [44] C. Zener, Interaction between the d-shells in the transition metals, *Physical Review* 81 (3) (1951) 440–444. doi:10.1103/physrev.81.440.
- [45] C. Zener, Interaction between the d-shells in the transition metals. II. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physical Review* 82 (3) (1951) 403–405. doi:10.1103/physrev.82.403.
- [46] P. W. Anderson, H. Hasegawa, Considerations on double exchange, *Physical Review* 100 (2) (1955) 675–681. doi:10.1103/physrev.100.675.
- [47] H. SOONMIN, A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection, *Mediterranean Journal of Chemistry* 7 (6) (2018) 433–451. doi:10.13171/mjc7618111916hs.
- [48] R. Eason (Ed.), *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., 2006. doi:10.1002/0470052120.
- [49] Z. Li, M. Bosman, Z. Yang, P. Ren, L. Wang, L. Cao, X. Yu, C. Ke, M. B. H. Breese, A. Rusydi, W. Zhu, Z. Dong, Y. L. Foo, Interface and surface cation stoichiometry modified by oxygen vacancies in epitaxial manganite films, *Advanced Functional Materials* 22 (20) (2012) 4312–4321. doi:10.1002/adfm.201200143.

- [50] Y. Hasegawa, Shuji; Horio, *Characterization of materials*, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 2003.
- [51] H. M. Christen, G. Eres, Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (26) (2008) 264005. doi:10.1088/0953-8984/20/26/264005.
- [52] T. Ohnishi, K. Shibuya, T. Yamamoto, M. Lippmaa, Defects and transport in complex oxide thin films, *Journal of Applied Physics* 103 (10) (2008) 103703. doi:10.1063/1.2921972.
- [53] M. Ohring, *Materials science of thin films : deposition and structure*, Academic Press, San Diego, CA, 2002.
- [54] C. V. Thompson, Structure evolution during processing of polycrystalline films, *Annual Review of Materials Science* 30 (1) (2000) 159–190. doi:10.1146/annurev.matsci.30.1.159.
- [55] B. Chakraverty, Grain size distribution in thin films—1. conservative systems, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 28 (12) (1967) 2401–2412. doi:10.1016/0022-3697(67)90026-1.
- [56] C. Thompson, R. Carel, Texture development in polycrystalline thin films, *Materials Science and Engineering: B* 32 (3) (1995) 211–219. doi:10.1016/0921-5107(95)03011-5.
- [57] W. D. Nix, B. M. Clemens, Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films, *Journal of Materials Research* 14 (8) (1999) 3467–3473. doi:10.1557/jmr.1999.0468.
- [58] M. Koubaa, A. M. Haghiri-Gosnet, R. Desfeux, P. Lecoer, W. Prellier, B. Mercey, Crystallinity, surface morphology, and magnetic properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films: An approach based on the laser ablation plume range models, *Journal of Applied Physics* 93 (9) (2003) 5227–5235. doi:10.1063/1.1566093.
- [59] J. Mona, S. N. Kale, R. J. Choudhary, D. M. Phase, Role of substrate on the electrical properties of SnO_2 – $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ bilayers, *Applied Physics Letters* 92 (14) (2008) 142109. doi:10.1063/1.2907502.
- [60] T.-M. Chang, E. A. Carter, Mean-field theory of heteroepitaxial thin metal film morphologies, *Surface Science* 318 (1-2) (1994) 187–203. doi:10.1016/0039-6028(94)90354-9.

- [61] R. Nori, S. N. Kale, U. Ganguly, N. R. C. Raju, D. S. Sutar, R. Pinto, V. R. Rao, Morphology and curie temperature engineering in crystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films on Si by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics* 115 (3) (2014) 033518. doi:10.1063/1.4862909.
- [62] Quantum Desig. Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User Manual. (2011).
- [63] M. Wood, W. Potter, General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity, *Cryogenics* 25 (12) (1985) 667–683. doi:10.1016/0011-2275(85)90187-0.
- [64] L.-W. Li, Review of magnetic properties and magnetocaloric effect in the intermetallic compounds of rare earth with low boiling point metals, *Chinese Physics B* 25 (3) (2016) 037502. doi:10.1088/1674-1056/25/3/037502.
- [65] R. Szymczak, R. Kolano, A. Kolano-Burian, V. Dyakonov, H. Szymczak, Giant magnetocaloric effect in manganites, *Acta Physica Polonica A* 117 (1) (2010) 203–206. doi:10.12693/aphyspola.117.203.
- [66] M. Pekała, Magnetic field dependence of magnetic entropy change in nanocrystalline and polycrystalline manganites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($m=\text{Ca},\text{Sr}$), *Journal of Applied Physics* 108 (11) (2010) 113913. doi:10.1063/1.3517831.
- [67] V. Franco, A. Conde, J. M. Romero-Enrique, J. S. Blázquez, A universal curve for the magnetocaloric effect: an analysis based on scaling relations, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (28) (2008) 285207. doi:10.1088/0953-8984/20/28/285207.
- [68] V. Franco, A. Conde, Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions: From physics to applications for the characterization of materials, *International Journal of Refrigeration* 33 (3) (2010) 465–473. doi:10.1016/j.ijrefrig.2009.12.019.
- [69] H. Oesterreicher, F. T. Parker, Magnetic cooling near curie temperatures above 300 K, *Journal of Applied Physics* 55 (12) (1984) 4334–4338. doi:10.1063/1.333046.
- [70] S. Choura-Maatar, M. M. Nofal, R. M'nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, N. Chniba-Boudjada, A. Cheikhrouhou, Enhancement of the magnetic and magnetocaloric properties by Na substitution for Ca of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganite pre-

- pared via the pechini-type sol–gel process, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2) (2019) 1634–1645. doi:10.1007/s10854-019-02680-4.
- [71] D. Mazumdar, I. Das, Role of 3d-4f exchange interaction and local anti-site defects in the magnetic and magnetocaloric properties of double perovskite $\text{ho}_2\text{CoMnO}_6$ compound, *Journal of Applied Physics* 129 (6) (2021) 063901. doi:10.1063/5.0041257.
- [72] L. D. Griffith, Y. Mudryk, J. Slaughter, V. K. Pecharsky, Material-based figure of merit for caloric materials, *Journal of Applied Physics* 123 (3) (2018) 034902. doi:10.1063/1.5004173.
- [73] G. F. Harrington, J. Santiso, Back-to-basics tutorial: X-ray diffraction of thin films, *Journal of Electroceramics* (oct 2021). doi:10.1007/s10832-021-00263-6.
- [74] P. Niyamakom, Influence of deposition parameters on morphology, growth and structure of crystalline and amorphous organic thin films (the case of perylene and npd), RWTH Aachen University (2008).
- [75] J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* (2003).
- [76] G. D., Efecto magnetocalorico en sistemas fuertemente correlacionados, Tesis Doctoral - Instituto Sabato - UNSAM (2017).
- [77] G. Jonker, J. V. Santen, Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica* 16 (3) (1950) 337–349. doi:10.1016/0031-8914(50)90033-4.
- [78] A. Wold, R. J. Arnott, Preparation and crystallographic properties of the systems $\text{lamn}_1\text{-xmn}_x\text{o}_3$ and $\text{lamn}_1\text{-xnix}_x\text{o}_3$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 9 (2) (1959) 176–180. doi:10.1016/0022-3697(59)90207-0.
- [79] J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, S. D. Bader, Structural phase diagram of $\text{la}_1\text{-xsrxmno}_3$: Relationship to magnetic and transport properties, *Physical Review B* 54 (9) (1996) 6172–6183. doi:10.1103/physrevb.54.6172.
- [80] L. J. Sinnamon, M. M. Saad, R. M. Bowman, J. M. Gregg, Exploring grain size as a cause for “dead-layer” effects in thin film capacitors, *Applied Physics Letters* 81 (4) (2002) 703–705. doi:10.1063/1.1494837.

- [81] J. Curiale, M. Granada, H. E. Troiani, R. D. Sánchez, A. G. Leyva, P. Levy, K. Samwer, Magnetic dead layer in ferromagnetic manganite nanoparticles, *Applied Physics Letters* 95 (4) (2009) 043106. doi:10.1063/1.3187538.
- [82] M. Bibes, L. Balcells, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, E. Jedryka, Surface-induced phase separation in manganites: A microscopic origin for powder magnetoresistance, *Applied Physics Letters* 82 (6) (2003) 928–930. doi:10.1063/1.1543235.
- [83] R. P. Borges, W. Guichard, J. G. Lunney, J. M. D. Coey, F. Ott, Magnetic and electric dead layers in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films, *Journal of Applied Physics* 89 (7) (2001) 3868–3873. doi:10.1063/1.1331658.
- [84] N. Mottaghi, M. S. Seehra, R. Trappen, S. Kumari, C.-Y. Huang, S. Yousefi, G. B. Cabrera, A. H. Romero, M. B. Holcomb, Insights into the magnetic dead layer in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films from temperature, magnetic field and thickness dependence of their magnetization, *AIP Advances* 8 (5) (2018) 056319. doi:10.1063/1.5005913.
- [85] N. Mottaghi, R. B. Trappen, S. Y. Sarraf, M. S. Seehra, M. B. Holcomb, Magnetocaloric investigations show magnetic inhomogeneity in a 7.6 nm thin film of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$, *Journal of Alloys and Compounds* 826 (2020) 154200. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154200.
- [86] S. Kumari, N. Mottaghi, C.-Y. Huang, R. Trappen, G. Bhandari, S. Yousefi, G. Cabrera, M. S. Seehra, M. B. Holcomb, Effects of oxygen modification on the structural and magnetic properties of highly epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) thin films, *Scientific Reports* 10 (1) (feb 2020). doi:10.1038/s41598-020-60343-5.
- [87] I. Bergenti, V. Dediu, E. Arisi, M. Cavallini, F. Biscarini, C. Taliani, M. de Jong, C. Dennis, J. Gregg, M. Solzi, M. Natali, Spin polarized $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films on silicon, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 312 (2) (2007) 453–457. doi:10.1016/j.jmmm.2006.11.221.
- [88] D. Matte, M. de Lafontaine, A. Ouellet, M. Balli, P. Fournier, Tailoring the magnetocaloric effect in $\text{La}_{2}\text{NiMnO}_6$ thin films, *Physical Review Applied* 9 (5) (2018) 054042. doi:10.1103/physrevapplied.9.054042.
- [89] W. Bouzidi, T. Bartoli, R. Sedek, A. Bouzidi, J. Moscovici, L. Bessais, Low-field magnetocaloric effect of $\text{NdFe}_{11}\text{Ti}$ and $\text{NdFe}_{10}\text{Ti}$

- $\text{SmFe}_{10}\text{V}_2$ compounds, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32 (8) (2021) 10579–10586. doi:10.1007/s10854-021-05713-z.
- [90] J. A. Thornton, Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology* 12 (4) (1975) 830–835. doi:10.1116/1.568682.
- [91] P. Barna, M. Adamik, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films* 317 (1-2) (1998) 27–33. doi:10.1016/S0040-6090(97)00503-8.
- [92] E. Chason, P. R. Guduru, Tutorial: Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models, *Journal of Applied Physics* 119 (19) (2016) 191101. doi:10.1063/1.4949263.
- [93] A. I. Tovstolytkin, T. I. Polek, A. I. Matviyenko, M. I. Zakharenko, M. P. Semen'ko, A. V. Pashchenko, Magnetotransport properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_3$ films: Effects of film thickness and substrate-induced strain, *Solid State Phenomena* 200 (2013) 239–244. doi:10.4028/www.scientific.net/ssp.200.239.
- [94] D. Sahu, D. Mishra, J.-L. Huang, B. Roul, Annealing effect on the properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film grown on Si substrates by DC sputtering, *Physica B: Condensed Matter* 396 (1-2) (2007) 75–80. doi:10.1016/j.physb.2007.03.016.
- [95] T. Kanki, H. Tanaka, T. Kawai, Anomalous strain effect in $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$ epitaxial thin film: role of the orbital degree of freedom in stabilizing ferromagnetism, *Physical Review B* 64 (22) (nov 2001). doi:10.1103/physrevb.64.224418.
- [96] R. Yuan, P. Lu, H. Han, D. Xue, A. Chen, Q. Jia, T. Lookman, Enhanced magnetocaloric performance in manganite bilayers, *Journal of Applied Physics* 127 (15) (2020) 154102. doi:10.1063/1.5139946.
- [97] S. R. Lee, K. M. Ahn, B. T. Ahn, Silicon epitaxial growth on poly-Si film by HWCVD for low-temperature poly-Si TFTs, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (9) (2007) H778. doi:10.1149/1.2752030.
- [98] I. de Oliveira, P. von Ranke, E. Nóbrega, Understanding the table-like magnetocaloric effect, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 261 (1-2) (2003) 112–117. doi:10.1016/S0304-8853(02)01447-6.

- [99] L. Li, Y. Yuan, Y. Qi, Q. Wang, S. Zhou, Achievement of a table-like magnetocaloric effect in the dual-phase ErZn₂/ErZn composite, *Materials Research Letters* 6 (1) (2017) 67–71. doi:10.1080/21663831.2017.1393778.
- [100] Quantum Design, Quantum Design, MPMS Application Note 1014-210, <https://www.qdusa.com/siteDocs/appNotes/1014-210.pdf>, 1997.
- [101] S. Paticopoulos, R. Caballero-Flores, V. Franco, J. Blázquez, A. Conde, K. Knippling, M. Willard, Enhancement of the magnetocaloric effect in composites: Experimental validation, *Solid State Communications* 152 (16) (2012) 1590–1594. doi:10.1016/j.ssc.2012.05.015.
- [102] M. Jeddi, H. Gharsallah, M. Bekri, E. Dhahri, E. K. Hlil, Improvement of magnetocaloric properties around room temperature in (1-x) La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃/(x) La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ (0 ≤ x ≤ 1) composite system, *Phase Transitions* 93 (3) (2020) 311–322. doi:10.1080/01411594.2020.1720678.
- [103] M. Pękała, K. Pękała, V. Drozd, K. Staszkiwicz, J.-F. Fagnard, P. Vanderbenden, Magnetocaloric and transport study of poly- and nanocrystalline composite manganites La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, *Journal of Applied Physics* 112 (2) (2012) 023906. doi:10.1063/1.4739262.
- [104] S. Korposh, S. W. James, S.-W. Lee, S. Topliss, S. C. Cheung, W. J. Batty, R. P. Tatam, Fiber optic long period grating sensors with a nanoassembled mesoporous film of SiO₂ nanoparticles, *Optics Express* 18 (12) (2010) 13227. doi:10.1364/oe.18.013227.
- [105] C. Perego, R. Millini, Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials, *Chem. Soc. Rev.* 42 (9) (2013) 3956–3976. doi:10.1039/c2cs35244c.
- [106] I. Slowing, B. Trewyn, S. Giri, V.-Y. Lin, Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications, *Advanced Functional Materials* 17 (8) (2007) 1225–1236. doi:10.1002/adfm.200601191.
- [107] Y. Shimizu, A. Jono, T. Hyodo, M. Egashira, Preparation of large mesoporous SnO₂ powder for gas sensor application, *Sensors and Actuators B: Chemical* 108 (1-2) (2005) 56–61. doi:10.1016/j.snb.2004.10.047.
- [108] B. Zornoza, S. Irusta, C. Tellez, J. Coronas, Mesoporous silica sphere-polysulfone mixed matrix membranes for gas separation, *Langmuir* 25 (10) (2009) 5903–5909. doi:10.1021/la900656z.

- [109] X.-P. Kong, B.-H. Zhang, J. Wang, Multiple roles of mesoporous silica in safe pesticide application by nanotechnology: A review, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 69 (24) (2021) 6735–6754. doi:10.1021/acs.jafc.1c01091.
- [110] J. Liu, S. Z. Qiao, Q. H. Hu, G. Q. M. Lu, Magnetic nanocomposites with mesoporous structures: Synthesis and applications, *Small* 7 (4) (2011) 425–443. doi:10.1002/smll.201001402.
- [111] E. Tasciotti, X. Liu, R. Bhavane, K. Plant, A. D. Leonard, B. K. Price, M. M.-C. Cheng, P. Decuzzi, J. M. Tour, F. Robertson, M. Ferrari, Mesoporous silicon particles as a multistage delivery system for imaging and therapeutic applications, *Nature Nanotechnology* 3 (3) (2008) 151–157. doi:10.1038/nnano.2008.34.
- [112] P. Innocenzi, L. Malfatti, Mesoporous thin films: properties and applications, *Chemical Society Reviews* 42 (9) (2013) 4198. doi:10.1039/c3cs35377j.
- [113] M. M. L. Moreau, L. P. Granja, M. C. Fuertes, E. D. Martinez, V. Ferrari, P. E. Levy, G. J. A. A. Soler-Illia, Three-dimensional electrochemical lithography in mesoporous tio₂ thin films, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (52) (2015) 28954–28960. doi:10.1021/acs.jpcc.5b09418.
- [114] P. C. Angelome, M. C. Fuertes, Metal nanoparticle-mesoporous oxide nanocomposite thin films, in: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Springer International Publishing, 2018, pp. 2507–2533.
- [115] S. Dourdain, A. Gibaud, On the capillary condensation of water in mesoporous silica films measured by x-ray reflectivity, *Applied Physics Letters* 87 (22) (2005) 223105. doi:10.1063/1.2136412.
- [116] M. Bjorck, G. Andersson, Genx: an extensible x-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution, *Journal of Applied Crystallography* 40 (6) (2007) 1174–1178. doi:10.1107/s0021889807045086.
- [117] I. J. Bruvera, P. M. Zelis, M. P. Calatayud, G. F. Goya, F. H. Sanchez, Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly, *Journal of Applied Physics* 118 (18) (2015) 184304. doi:10.1063/1.4935484.
- [118] V. Franco, J. S. Blázquez, A. Conde, Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for

- the magnetic entropy change, *Applied Physics Letters* 89 (22) (2006) 222512. doi:10.1063/1.2399361.
- [119] M. Quintero, S. Passanante, I. Irurzun, D. Goijman, G. Polla, Grain size modification in the magnetocaloric and non-magnetocaloric transitions in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ probed by direct and indirect methods, *Applied Physics Letters* 105 (15) (2014) 152411. doi:10.1063/1.4898129.
- [120] P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, H. Lanza, R. Freitas, L. Ghivelder, Controlled phase separation in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, *Physical Review B* 62 (10) (2000) 6437–6441. doi:10.1103/physrevb.62.6437.
- [121] A. M. Mansanares, F. C. G. Gandra, M. E. Soffner, A. O. Guimarães, E. C. da Silva, H. Vargas, E. Marin, Anisotropic magnetocaloric effect in gadolinium thin films: Magnetization measurements and acoustic detection, *Journal of Applied Physics* 114 (16) (2013) 163905. doi:10.1063/1.4826909.
- [122] J. Dontgen, J. Rudolph, T. Gottschall, O. Gutfleisch, S. Salomon, A. Ludwig, D. Hagele, Temperature dependent low-field measurements of the magnetocaloric with sub-mk resolution in small volume and thin film samples, *Appl. Phys. Lett* 106 (2015) 32408. doi:10.1063/1.4906426.
- [123] F. Cugini, M. Solzi, On the direct measurement of the adiabatic temperature change of magnetocaloric materials, *Journal of Applied Physics* 127 (12) (2020) 123901. doi:10.1063/5.0002870.
- [124] C. D. S. Brites, M. C. Fuertes, P. C. Angelome, E. D. Martinez, P. P. Lima, G. J. A. A. Soler-Illia, L. D. Carlos, Tethering luminescent thermometry and plasmonics: Light manipulation to assess real-time thermal flow in nanoarchitectures, *Nano Letters* 17 (8) (2017) 4746–4752. doi:10.1021/acs.nanolett.7b01433.

SLAFES XXIII

Magnetocaloric Effect in $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ films

Passanante S.^{a,c,d}, Goijman D.^a, Linares Moreau M.^{a,c}, Leyva A.G.^{a,b,d}, Albornoz C.^{a,d},
Rubi D.^{a,b,d}, Ferreyra C.^{a,d}, Vega D.^{a,b}, Granja L.^{a,d}, Quintero M.^{a,b,d,1}

^aDepartamento de Física de la Materia Condensada, G1yA, GAIyANN, CAC, CNEA

^bEscuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM

^cInstituto Sábato, UNSAM, CNEA

^dINN, CONICET-CNEA, Av. General Paz 1499, San Martín (1650), Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Abstract

The magnetocaloric effect (MCE) is the isothermal change of entropy and the adiabatic change of temperature that appears in some materials during the application of a magnetic field. Manganites are a family of compounds with an important MCE. Moreover, the strong coupling between their electronic, magnetic and structural degrees of freedom makes them very flexible to modify their magnetic properties with different stimulus.

With the aim of exploiting the MCE of manganites in microdevices, we studied this effect in $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ thin films deposited by pulsed laser deposition (PLD) on silicon substrates. We present here the dependence of the magnetic properties and the MCE with the thickness and the thermal treatment of the films.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

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

Keywords: magnetocaloric; thin films; magnetic refrigeration

* Corresponding author

E-mail address: mquinter@cnea.gov.ar

1. Introduction

The Magnetocaloric Effect (MCE) is the isothermal change of entropy observed in a magnetic material when an external magnetic field is applied [1]. The main motivation for the study of this effect is the possibility to build refrigeration devices based on this effect, increasing the energy efficiency and being less harmful for the environment compared with the traditional gas compression technology [2].

The discovery of large MCE at room temperature in Gadolinium based compounds [3, 4] was a breakthrough in the study of this topic. Due to the large costs of production of gadolinium, a lot of work was devoted to find materials that would replace it. In that sense, a large number of compounds were studied, such as As based compounds [5], hustler alloys [6], LaFe(Si,La)[7] and mixed-valence manganese oxides (manganites)[8], most of them as bulk systems. Only a limited number of works were focused on the study of the MCE in "reduced" dimensions, such as ribbons, microwires and thin films[9]. The use of these geometries improves the heat exchange between the active material and the surroundings, decreasing the duration of the cooling cycles. Unfortunately, the counterpart of this improvement is the complexity related with the preparation of the samples and their effects in the magnetic properties of the system.

Unlike the widely studied $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ composition with $0.17 < x < 0.5$, which is ferromagnetic (FM) metallic at low temperature, the system becomes quite more complex for $x < 0.17$ [10]. Particularly, the phase diagram for the narrow region of $0.1 < x < 0.17$ presents a low temperature FM insulating state for single crystals samples[11,12]. Regarding previous reports, the paramagnetic (PM) to FM transition for $0.17 < x < 0.5$ was characterized as a second order transition [13,14], but it would not seem to be the case for $x < 0.17$, where the magnetic transition would appear along with a structural one. [10] However it is known that the synthesis parameters[15], the thermal treatments [16,17] and the sample morphology [18,19] could strongly influence the structural, magnetic and electronic characteristics in manganites. In the present work we explore the magnetocaloric properties of polycrystalline thin films of $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ and their dependence with the thickness and the thermal treatment. Within this context, this compound proposes an almost unexplored and very interesting scenario for the study of the MCE in manganites thin films.

2. Experimental

Thin films of $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ were deposited on Si/SiO₂ substrates by pulsed laser deposition (PLD), using a 266 nm Nd: YAG solid state laser with a pulse frequency of 10 Hz. The target used was a $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ polycrystalline ceramic. The deposition temperature was 850 °C under a pressure of 0.1 mbar of O₂. In some cases, an additional annealing of 1 hour at 850 °C under a pressure of 100 mbar of O₂ was performed in-situ. X-Ray diffraction was measured using a Panalytical Empyrean diffractometer. Magnetization measurements were performed using a commercial vibrating sample magnetometer Versalab manufactured by Quantum Design. The thickness and rugosity of the films were determined by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) measurements, respectively.

3. Results

Three films of 100 nm, 160 nm and 200 nm (named as LS100, LS160 and LS200 respectively) were grown by PLD. A fourth film of 160 nm (LS160x) was deposited with the same conditions but without the annealing process. All the films resulted polycrystalline with grains size ≤ 50 nm and surface rugosity of ~ 1.5 nm. The structural and magnetic properties of the target were also studied (sample LSB). X-ray Diffraction results confirmed the crystalline structure of $x=0.12$ composition, without any evidence of phase segregation for all the films and the target. The target has a rhombohedral structure with $a=b=5.51$ Å and $c = 13.35$ Å. This result is in good agreement with detailed studies previously reported for this compound [15]. J. F. Mitchell *et al.* showed that the structure, and consequently the magnetic and electronic properties, is strongly determined by synthesis parameters, as it is the case of oxygen partial pressure. Otherwise the crystalline structure of the films is pseudocubic with a lattice parameter of 3.91 Å.

In figure 1 we present the magnetization (M) for the films as a function of temperature (T), for the applied magnetic field (H) parallel to the film. All the samples are paramagnetic at room temperature, presenting a ferromagnetic transition (T_C), defined as the temperature for which the $M(T)$ curves have the largest slope. It is interesting to note that T_C remains around the value typically reported for $x = 0.12$ [10,11], but it is in all the cases much smaller than the one of the target (290 K) which agrees with ref. [15]. This fact would be directly associated with the structural differences found between the films and the target. Moreover, in the Inset of Figure 1 (d) can be observed that T_C decreases with the increase of the thickness of the film. Another parameter to be considered is the saturation magnetization (M_{SAT}), defined in this case as the magnetization value reached at 50 K. The obtained values are in good agreement with those reported by X. J. Chen and co-worker on thin films of $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ [18]. It can be observed in the Inset of Figure 1(a) an increment of this value with the thickness of the film. Otherwise, comparing the results for LS160 and LS160x, we do not observe a significant difference in the T_C , but lower values of M_{SAT} were obtained in the absence of annealing.

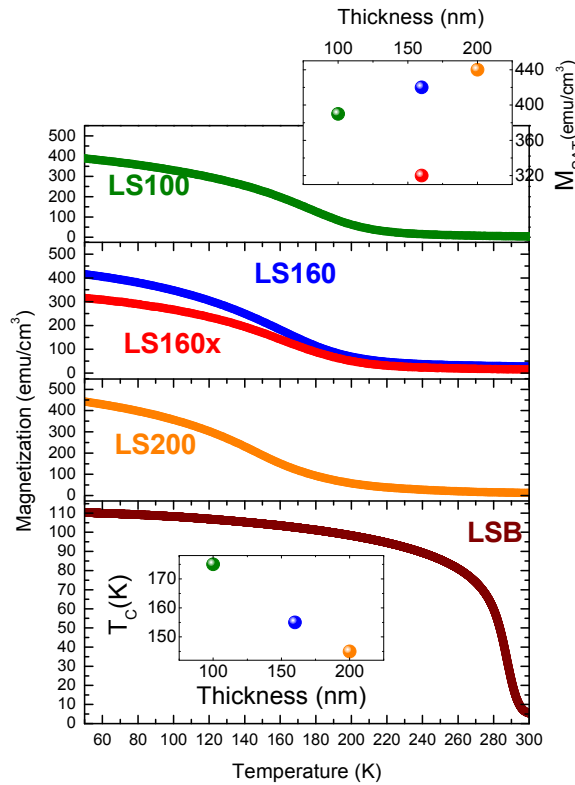


Figure 1: Magnetization (M) vs. temperature (T) measured with $H = 5$ kOe applied parallel to the film, comparing $M(T)$ for films with different thicknesses, 100 nm (a), 160 nm (b) and 200 nm (c), with $M(T)$ for the target ($H = 1$ kOe) (d). Insets of Figure 1 (a) and (d) are the saturation magnetization M_{SAT} and T_C respectively as a function of the thickness of the films.

In order to study the MCE, we measured curves of $M(H)$ between 0 and 30 kOe at different temperatures. Hence the entropy change (ΔS) associated with the application of a magnetic field, can be obtained from $M(H)$ curves using the following relation.

$$\Delta S(T, H) = \frac{1}{\Delta T} \int_0^H [M(T + \Delta T, H') - M(T, H')] dH'$$

Figure 2 displays $\Delta S(T)$ calculated for $H = 30$ kOe. Note that the magnetization is saturated at this H for all the samples presented here. In all the cases, the absolute value of $\Delta S(T)$ reaches its maximum at T_C where it is comparable to those observed in thin films of $La_{0.87}Sr_{0.13}MnO_3$ [20] and Heusler alloys [21]. In contrast with the

abrupt PM-FM transition observed in Figure 1(d) for LSB, a broadening of the phase transition appears for the films (Figures 1(a)-(c)) which is clearly reflected in the width of $\Delta S(T)$, whose magnitude depends slightly with the thickness as M_{SAT} . These results suggest that the MCE could be controlled by modifying the growth parameters of the films.

The cooling or refrigerant capacity (RC), which is defined as the area enclosed by $\Delta S(T)$, is another magnitude to consider when a material is being studied for potential applications in magnetic refrigeration [22]. In the inset of Figure 2 we present RC for the different samples. An increase of the RC is observed when the thickness of the film increases. Moreover, the RC of the films is larger than the obtained for bulk (135.43 J/kg) following the behavior the M_{SAT} .

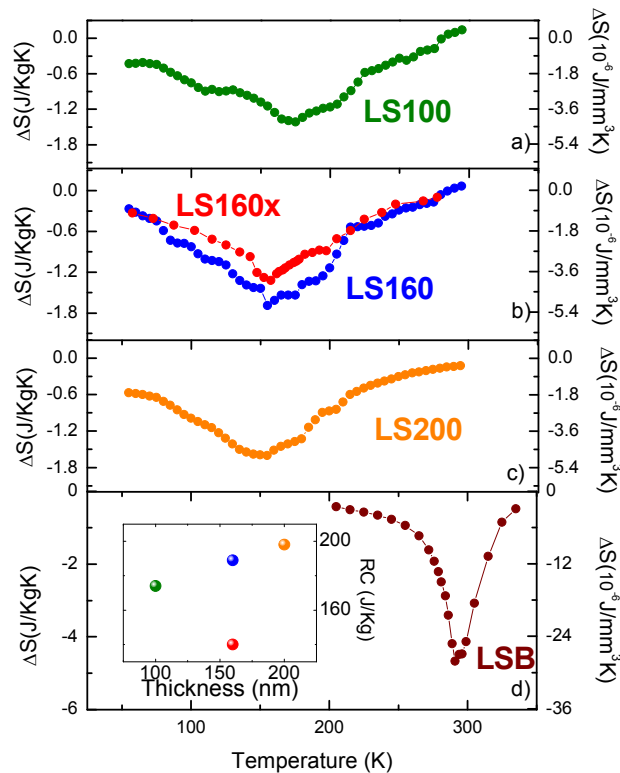


Figure 2: Entropy change (ΔS) as a function of temperature (T) calculated for $H = 30$ kOe from the $M(H)$ curves measured at different temperatures, comparing $\Delta S(T)$ for films with different thicknesses, 100 nm (a), 160 nm (b), 200 nm (c) and for the target (d). In the inset we present the refrigerant capacity (RC) as a function of the thickness of the film.

4. Conclusions

We have obtained polycrystalline thin films of $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ by PLD, with homogeneous grain size and low roughness. These films were characterized structurally, morphologically and magnetically.

The films present a pseudocubic structure that differs from the rhombohedral one of the target used in the PLD. This structural difference is enough to affect the PM-FM transition and the MCE properties [14]. The magnetic results obtained as a function of thickness and the thermal treatment, show that the synthesis parameters in polycrystalline films are critical for the magnetic properties within this particular composition range ($0.1 < x < 0.17$). Therefore the tuning of the morphological and structural parameters could be the key to control the magnetocaloric effect. This work suggests an interesting scenario for the design and develop of new experiments to measure the effect in a more direct way, with the aim of a better understanding and potential applications of the MCE in manganite thin film devices.

References

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and Its Applications*, IOP Publishing Ltd, Bristol; 2003.
- [2] A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ožbolt, A. Poredoš, *Magnetocaloric Energy Conversion*, Springer ; 2014.
- [3] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 4494–4497.
- [4] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, *J. Magn. Magn. Mater.* 167 (1997), L179–L184.
- [5] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3302
- [6] A. Planes, L. Manosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, and E. F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 2767; C. Salazar Mejia, A. M. Gomes and N. A. de Oliveira, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 07A923
- [7] B.G. Shen, J.R. Sun, F.X. Hu, H.W. Zhang, *Advanced Materials* 21 (2009) 4545-64
- [8] M.H. Phan, S.C. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2007) 325–340; A. Rebello, V. B. Naik, and R. Mahendiran, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 013906 .
- [9] V. Khovaylo, V. Rodionova , S. Shevyrtalov , V. Novosad, *Phys. Stat. Sol. b* 251 (2014) 2104-2113.
- [10] J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, H.-A. Krug von Nidda, V.Y. Ivanov, A. Mukhin, A. M. Balbashov, A. Loidl , *Phys. Rev. B* 66 (2002) 094410.
- [11] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo and M. Kasai, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 5288.
- [12] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn* 63 (1994) 3931.
- [13] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, and M. A. López-Quintela, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 2998.
- [14] J. Mira, J. Rivas, L. E. Hueso, F. Rivadulla and M. A. López Quintela, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8903.
- [15] J. F. Mitchell, D. N. Argyriou, C. D. Potter, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, S. D. Bader, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 6172–6183.
- [16] B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybziński, P. W. Klamut, J. E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, C. W. Kimball, J. D. Jorgensen, and S. Short, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 7006
- [17] M. Angeloni, G. Balestrino, N. G. Boggio, P. G. Medaglia, P. Orgiani, and A. Tebano, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6387.
- [18] X. J. Chen, S. Soltan, H. Zhang, and H.-U. Habermeier, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 174402
- [19] Rajashree Nori, S. N. Kale, U. Ganguly, N. Ravi Chandra Raju, D. S. Sutar, R. Pinto, V. Ramgopal Rao, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 033518
- [20] A. Szewczyk, H. Szymczak, A. Wisniewski, K. Piotrowski, R. Kartaszynski, B. Dabrowski, S. Kolesnik and Z. Bukowski, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1026
- [21] Y. Zhang, R. A. Hughes, J. F. Britten, P. A. Dube, J. S. Preston, G. A. Botton, M. Niewczas, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 013910 .
- [22] K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, *Annual Review of Materials Science* 30 (2000) 387.



Magnetocaloric effect in nanocrystalline manganite bilayer thin films

S. Passanante^{a,b,c}, L.P. Granja^{a,b}, C. Albornoz^a, D. Vega^{a,c}, D. Goijman^{b,d}, M.C. Fuertes^{b,e},
C. Ferreyra^{a,b}, L. Ghivelder^f, F. Parisi^{a,g}, M. Quintero^{a,b,c,*}

^a Departamento de Física de la Materia Condensada, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499 (B1650KNA), San Martín, Buenos Aires, Argentina

^b Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CONICET-CNEA, Av. Gral. Paz 1499 (B1650KNA), San Martín, Buenos Aires, Argentina

^c Instituto Sabato/Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, Argentina

^d Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Centro Atómico Bariloche, Universidad Nacional de Cuyo (UNCUYO), Av. Bustillo 9500, R8402AGP San Carlos de Bariloche, Argentina

^e Gerencia Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499(B1650KNA), San Martín, Buenos Aires, Argentina

^f Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^g Instituto de Ciencias Físicas, Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, Alem 3901, San Martín (1650), Buenos Aires, Argentina

ARTICLE INFO

Keywords:

Magnetocaloric effect
Thin films/polycrystalline
Manganites
Bilayers

ABSTRACT

Due to their large surface-volume ratio, thin films are good candidates for magnetocaloric effect applications in refrigeration devices. With this aim, we studied the magnetic and magnetocaloric properties of the bilayers manganite thin films, $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$, and their control single layer films, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$. These films were grown by pulsed laser deposition on silicon substrates, resulting in polycrystalline films with average grain size of 35 nm. We found that, for the bilayers, the temperature range of the magnetocaloric effect can be broadened without reducing the refrigerant capacity. Therefore, it is possible to combine the magnetocaloric effect qualities of nanocomposites and thin films in order to improve the performance and expand their potential use in refrigeration devices.

1. Introduction

The magnetocaloric effect (MCE) is known as the adiabatic temperature (T) change in a material when a magnetic field is applied [1], and can be indirectly evaluated from the magnetic entropy change $\Delta S_M(T)$. Both magnitudes are related through the expression as $\Delta T_{ad} = -\frac{T}{C}\Delta S_M$, [1] where C is the specific heat of the material. The main motivation to study the MCE is the possibility to design and build new refrigeration devices based on this phenomenon. In 1997 Pecharsky and Gschneidner found giant MCE in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ alloys at room temperature [2,3]. This discovery sparked a great interest in the scientific community looking for optimal materials for solid state refrigeration. In that sense, new compounds were proposed, like Mn based samples [4], Heusler alloys [5], LaFe (Si, Al) systems [6], and mixed valence manganese oxides, called manganites [7,8].

Manganites are perovskites of general formula $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, where R is a rare earth element and A is an alkaline metal. Using different combinations of these elements it is possible to obtain compounds with very different properties. Additionally, the strong coupling between

magnetic, electronic, and structural properties, promotes large entropy changes with moderate magnetic fields [7]. Therefore, manganites are good candidates for MCE based devices, and their behavior has been thoroughly studied in bulk systems [9,10,11,12]. Particularly for the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ family (LSMO), the ferromagnetic Curie temperature, T_C , can be tuned within a broad temperature range, including room temperature, by choosing an appropriate proper Sr content [13]. Since the maximum magnetic entropy change is reached at T_C [7,14], the LSMO system appears to be a good candidate for devices operating in the vicinity of room temperature.

Although part of the MCE community is focused on developing a macroscopic refrigerator apparatus, in order to introduce an ecological alternative to the current gas-based refrigeration systems [14,15], other efforts are directed to micro and nanodevices, to meet specific refrigeration requirements [16]. When the scale is reduced, the influence of the morphology and the device geometry on the MCE-based properties becomes fundamental to improve the heat exchange for MCE applications [17,18,19,20]. Within this context, an important parameter for MCE devices design is the temperature range where the effect is

* Corresponding author at: Departamento de Física de la Materia Condensada, CAC, CNEA, Av. Gral Paz 1499, San Martín 1650, Argentina.

E-mail address: mquinter@cnea.gov.ar (M. Quintero).

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169545>

Received 6 January 2022; Received in revised form 17 May 2022; Accepted 26 May 2022

Available online 3 June 2022

0304-8853/© 2022 Published by Elsevier B.V.

appreciable. A strategy to increase the temperature range of the MCE is the use of composite materials [21,22]. Composite-based devices have shown the capability to enhance the MCE temperature width due to their inherent microstructure, in which T_C is spatially defined by the local composition. Thus, grain size is a relevant parameter to define the MCE properties in composites [22].

However, a disadvantage of powder composites is that heat exchange mainly develops between grains of different compositions, which results in a lack of efficiency for the MCE. Thus, other strategies to widen the temperature range of MCE is by using multilayer thin films for the design of micro and nanodevices for magnetic refrigeration [16]. It was demonstrated that thin films can improve the temperature span, and their geometry optimizes the heat exchange between the active material and the surroundings, decreasing the duration of the cooling cycles [17,23]. In the case of multilayers, it is expected that each layer contributes independently to the MCE. Thus, by stacking layers of different composition it would be possible to yield a device with an expanded temperature range and sizable MCE. In the case of epitaxial thin film multilayers, the stacking sequence and stress induced by the substrate affect both the magnitude and temperature range of the MCE [24,25].

In this work we explored the MCE in $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ (LSMO12) and $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (LSMO25) single and bilayers thin films, deposited by pulsed laser ablation on silicon substrates. A schematic diagram of the studied samples is shown in Fig. 1. We analyzed the influence of the morphological parameters of the studied compounds on the magnetic properties, magnetic entropy change, and temperature width, relevant for the MCE. We demonstrate that the nanocrystalline structure induced by this technology friendly substrate combines the advantages of thin films and nanocomposites.

2. Experimental

Thin films of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, with $x = 0.12$ and $x = 0.25$, were deposited by pulsed laser deposition using the 266 nm harmonic of a Nd:YAG laser with a pulse frequency of 10 Hz and a fluence of 1 J/cm^2 . The deposition conditions were 850°C and 0.1 mbar of O_2 pressure. After the deposition, the film was cooled to room temperature at 100 mbar of O_2 , in order to reduce the amount of oxygen vacancies and improve its magnetic properties [26]. The LSMO films were deposited on $1 \mu\text{m}$ thermal oxide Si substrates, resulting in Volmer-Weber type polycrystalline growth [27].

Grazing incidence X-ray diffraction (XRD) and X-ray reflectometry (XRR) measurements were performed using a Panalytical Empyrean diffractometer, in order to determine the crystalline structure and the thickness of the films. Morphology was characterized by scanning

electron microscopy (SEM). Magnetization as a function of the temperature and magnetic field ($\pm 3000 \text{ Oe}$), applied parallel to the substrate, was measured in a commercial vibrating sample magnetometer Versalab (50–400 K) and a PPMS (10–400 K), both manufactured by Quantum Design.

3. Results and discussion

From XRD results (Fig. 2a) we studied the structural properties of the samples. It was observed a pseudo cubic polycrystalline structure with a lattice parameter $a \approx 3.88 \text{ \AA}$ for all the samples. XRR for the bilayer films displayed the interference pattern associated to the total thickness of the sample. It is not being possible to distinguish one layer from the other due to their similar electronic densities (Fig. 2b). This fact was confirmed by cross section SEM images (Fig. 2c) where only the interface with the substrate is visible, but no interface between LSMO12 and LSMO25 can be distinguished. The SEM image in Fig. 2d confirms the polycrystalline growth, showing the presence of grains. From these images we calculated an average grain size of 35 nm on the surface of the thin films (inset of Fig. 2d).

Field cooled magnetization measurements with $H = 1000 \text{ Oe}$ are shown in Fig. 3. For the bilayer films, two bumps are observed, which agree with the paramagnetic (PM) to ferromagnetic (FM) transition temperatures T_C of the corresponding single layer films (175 K for LSMO12 and 295 K for LSMO25). The Inset of Fig. 3 displays the derivative, $\partial M/\partial T$, in order to compare the PM-FM transitions of the films with the presence of both transitions in the bilayers.

Measurements of $M(H)$ present a typical FM hysteresis behavior for all samples, as shown in Fig. 4 at 50 K. As can be observed in Figs. 3 and 4, the magnetic behavior of the bilayer samples is independent of the stacking order of the layers. The inset of Fig. 4 displays the temperature dependence of the coercive field H_c . It decreases to $H_c = 0$ near T_C , as expected. This results in a smaller magnetic hysteresis at low temperatures than the reported for other magnetic materials [30,31]. No trace of two separate coercive fields appears at low temperatures for the bilayers, suggesting a FM coupling between layers, resulting in a single and still abrupt H_c , whose values lies between the ones for the single layers.

It can be observed in Fig. 4 that a magnetic field of 1000 Oe is enough to saturate the magnetization of all films. This reduces the energy needed to perform a refrigeration cycle, an advantage over bulk manganites [32]. The saturation magnetization, M_{SAT} , is smaller than the expected values, $3.88 \mu_B/\text{Mn}$ and $3.75 \mu_B/\text{Mn}$ for $x = 0.12$ and $x = 0.25$ respectively. This difference is attributed to magnetic disorder at the surface of the grains, resulting in a magnetic dead layer of $\sim 2 \text{ nm}$ for

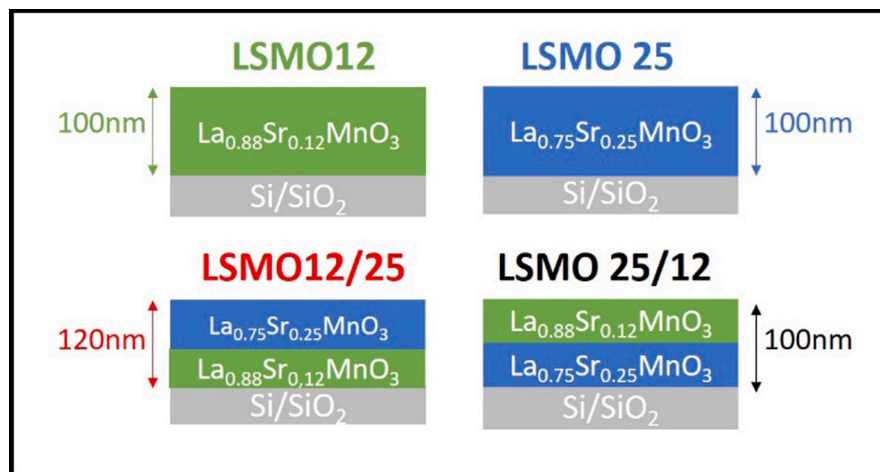


Fig. 1. Sketched illustrating the composition, denomination and thickness of the samples studied. In the case of the bilayers, the thickness corresponds to the whole film including, both compounds.

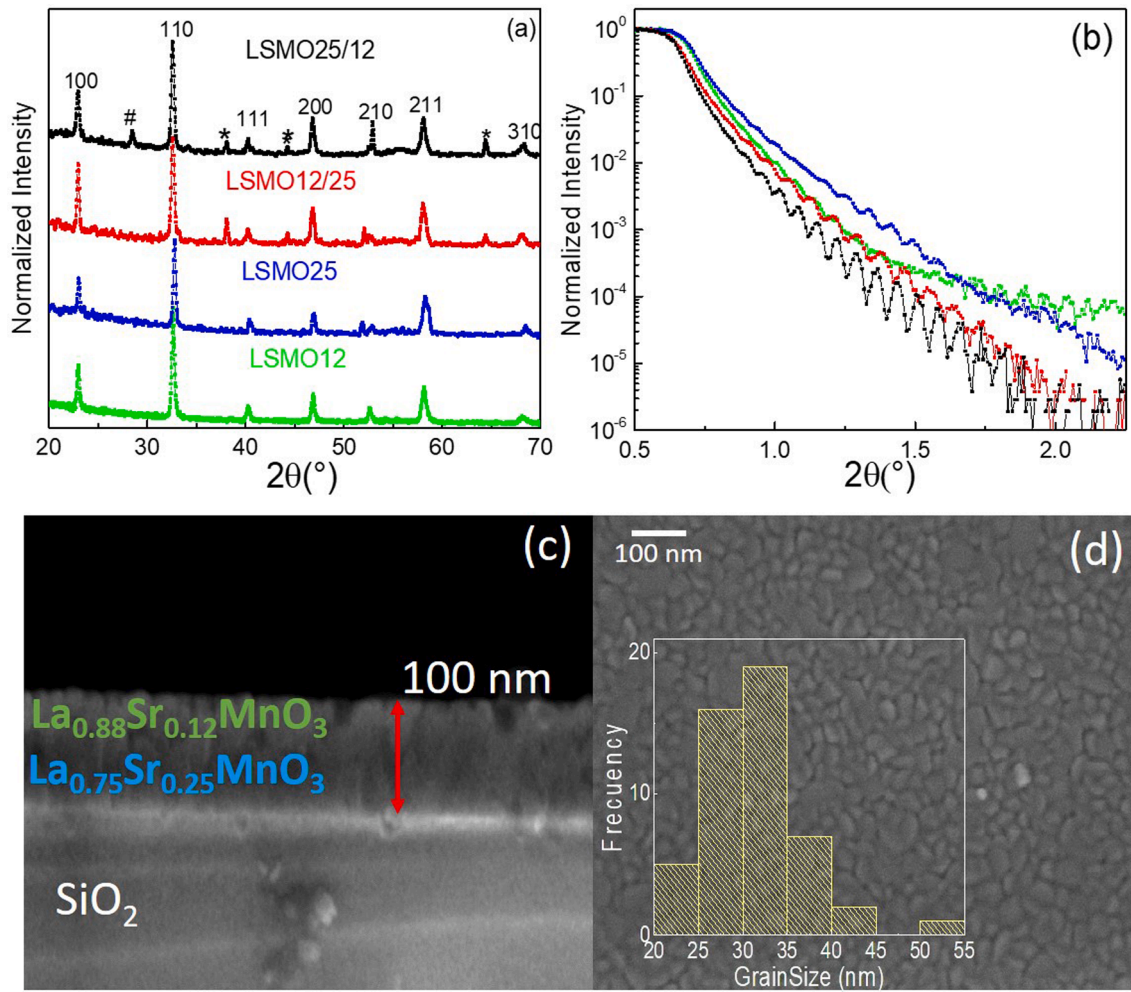


Fig. 2. (a) XRD patterns for single layer thin films (LSMO12 and LSMO25) and for bilayers thin films (LSMO12/25 and LSMO25/12). Additional Bragg peaks in LSMO12/25 and LSMO25/12 correspond to silicon (#) [28] and metallic Ag (*) [29], corresponding to the silicon substrate and the silver paint used to stick the substrate to the heater during the PLD deposition of the film, respectively. (b) XRR measurements for both bilayer thin films and single layer thin films. (c) SEM image for LSMO25/12 cross section showing no evidence of the interface. (d) SEM image for LSMO12/25. Inset: grain size distribution.

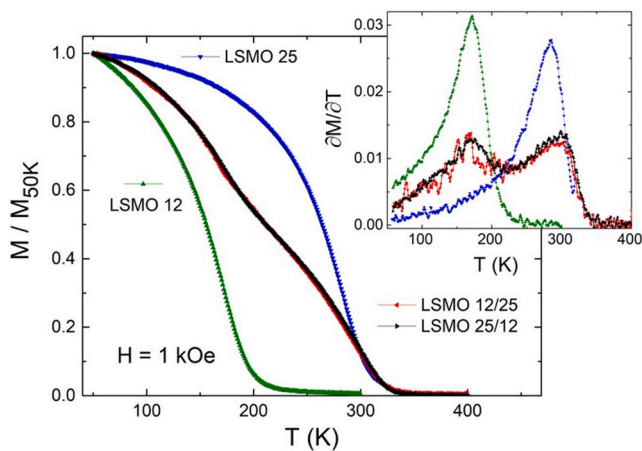


Fig. 3. Magnetization normalized at 50 K (M/M_{50K}) versus temperature (T) of the single layer (LSMO12, LSMO25) and the bilayer (LSMO12/25, LSMO25/12) films. Inset: Derivative, $\partial M/\partial T$, as a function of T .

each grain [33]. The grain surface favors the presence of oxygen vacancies, generating antiferromagnetic $Mn^{+2}-Mn^{+2}$ bonds, which compete with the $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$ double exchange interaction.

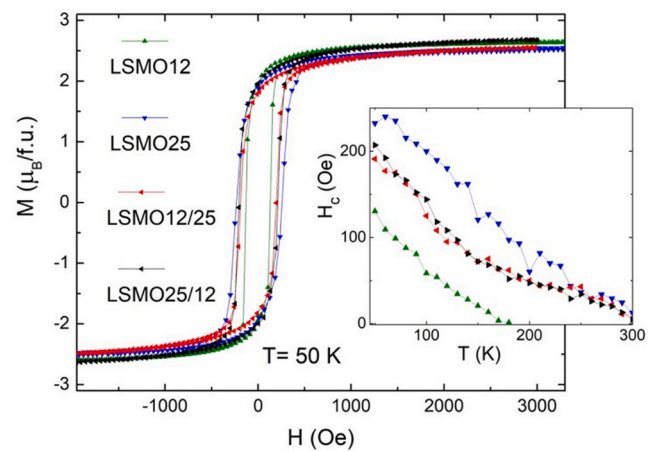


Fig. 4. Magnetization M versus applied magnetic field H measured at $T = 50$ K for the LSMO films. Inset: temperature dependence of the coercive field H_c extracted from the $M(H)$ curves measured at different temperatures.

Furthermore, the FM grain core is surrounded by a magnetically frustrated surface state [34,35,36]. Additional evidence of magnetic frustration at the dead layer is the considerable difference between the field-

cooled-warming and zero-field-cooled magnetization measurements (Fig. 5). Note that these measurements were performed with $H = 500$ Oe which is higher than $H_c(T)$ (see Inset of Fig. 4) in order to avoid coercive field effects [37].

In order to study the MCE, $M(H)$ curves were measured at different temperatures, and the isothermal magnetic entropy change ΔS_M was calculated with the expression $\Delta S_M = \frac{1}{\Delta T} \int_0^H [M(H\hat{A}, T + \Delta T) - M(H\hat{A}, T)] dH\hat{A}$. Fig. 6 displays $-\Delta S_M(T)$ obtained with $H = 3000$ Oe. It can be observed that for LSMO12 and LSMO25, the maximum of $-\Delta S_M(T)$ coincides with T_C . In the case of the bilayers, two well distinguished peaks appear, associated to each layer transition temperature. This feature was previously reported for epitaxial bilayer manganite thin films [25], where the MCE is strongly influenced by the strain mismatch with the substrate. In contrast, in our study, $\Delta S_M(T)$ is independent of the stacking sequence of the films for polycrystalline bilayers, expanding the possibilities for the combination of chemical compounds in the multilayers. Since only about half of the film thickness is contributing to the MCE at each T_C , the apparent reduction in the magnitude of $-\Delta S_M(T)$ for the bilayers is mainly an artifact related to the mass normalization of the sample. A similar behavior can be observed for the magnetization derivative (inset of Fig. 3). The adiabatic temperature change for each layer should be comparable to the corresponding single layer film. In order to confirm this fact, inset of Fig. 6 displays the addition of the curves of $-\Delta S_M(T)$ obtained for LSMO12 and LSMO25 (Note that 0.5 correction factor was needed due to the thickness difference between the single layer and bilayer samples). Comparing with the one obtained for LSMO2512, the behavior of both curves are very similar. However, within the temperature range between the transitions of both single

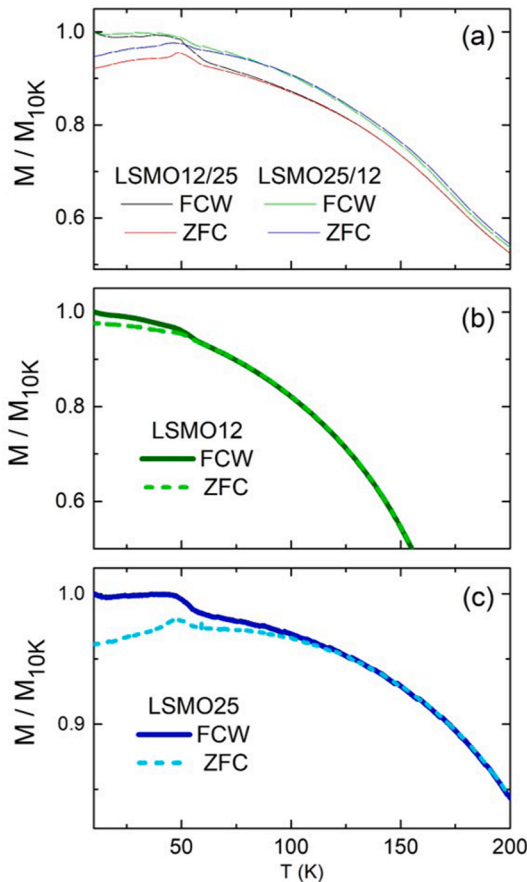


Fig. 5. Comparison between the field cooled warming (FCW) and the zero-field cooled (ZFC) $M(T)$ results measured at $H = 500$ Oe for (a) the bilayers, (b) LSMO12 and (c) LSMO25. Note: The presence of the peak around 50 K is due to oxygen contamination inside the MPMS chamber [38].

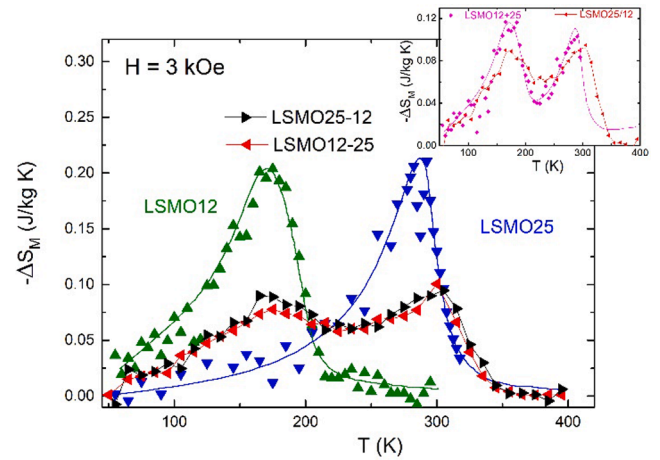


Fig. 6. Isothermal change of the magnetic entropy ($-\Delta S$) vs T , obtained at $H = 3000$ Oe. Lines are guides for the eye. Inset: Comparison between $-\Delta S_M(T)$ for LSMO25 + 12 and LSMO1225.

layers, $-\Delta S_M(T)$ is larger for LSMO2512 as compared with LSMO12 + 25. This effect would suggest the presence of magnetic inhomogeneities originated on a gradient of compositions at the interface between LSMO12 and LSMO25 [39,40]. The temperature range where the effect develops is usually determined by the full width at half maximum (δT_{FWHM}) of $-\Delta S_M(T)$. In the case of the bilayers, they present two well distinguishable peaks. In order to calculate their δT_{FWHM} , it was considered the lower T bound of δT_{FWHM} of the peak at 170 K and the higher T bound of δT_{FWHM} of the peak at 300 K, following the criteria previously reported in [25].

Table 1 displays T_C and δT_{FWHM} extracted from the results of Fig. 6. An important increment of δT_{FWHM} for the films compared with bulk samples is observed, associated with the broadening of the PM-FM transition in the thin films. Smaller grain size and oxygen vacancies present in the films are responsible for this effect [41]. Within this context, temperature averaged entropy change (TEC) is usually evaluated to compare the MCE properties of the materials [42]. It can be estimated from $\Delta S_M(T)$ curves as $TEC(\Delta T_{lift}) = \frac{1}{\Delta T_{lift}} \max \left\{ \int_{T_{mid} - \frac{\Delta T_{lift}}{2}}^{T_{mid} + \frac{\Delta T_{lift}}{2}} |\Delta S_M| dT \right\}$, where T_{mid} is selected to maximize TEC and ΔT_{lift} was chosen to be 10 K (TEC(10)). Table 1 shows the values of TEC (10) calculated for all the thin films and bulk samples for 3000 Oe. These results are in good agreement with others perovskite systems [43,44,45,46,47]. Moreover, the temperature range where the MCE becomes important for the bilayers is almost twice the single layer ones, including both $\Delta S_M(T)$ peaks at each T_C . They are separated by an intermediate interval of T where $\Delta S_M(T)$ does not depend on temperature.

Table 1

Comparison between T_C , δT_{FWHM} , $-\Delta S_{max}$, TEC (10) and RC for the thin films and their corresponding bulks. (*) Note: for the bilayers, it was considered the lower T bound of δT_{FWHM} of the peak at 170 K and the higher T bound of δT_{FWHM} of the peak at 300 K.

Sample Name	T_C [K]	$-\Delta S_{max}$ [J/kg K]	δT_{FWHM} [K]	RC [J/kg]	TEC (10) [J/kg K]
LSMO12	170	0.20	73	12	0.67
LSMO25	295	0.21	60	11	0.67
LSMO12/25	170/ 300	0.09/ 0.09	200 (*)	14 (*)	0.27/0.33
LSMO25/12	170/ 300	0.09/ 0.09	200 (*)	15 (*)	0.3/0.3
Bulk $x = 0.12$ [17]	290	0.47	27	10	1.17
Bulk $x = 0.25$	345	0.55	21	8	1.3

This fact could be exploited in the design of a refrigeration device with a constant performance within the temperature interval between the transitions.

The refrigerant capacity (RC) is a usual way to quantify how good a system is for refrigeration, defined as $RC = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M dT$ [48]. This quantity expresses how much heat is transferred from the hot reservoir (T_2) to the cold one (T_1) in an ideal refrigeration cycle. These temperatures, T_1 and T_2 , are chosen to correspond with the δT_{FWHM} . Table 1 shows the RC for all films, which are in good agreement with values previously reported [17]. Furthermore, it can also be estimated from the addition of $-\Delta S_M(T)$ for LSMO12 and LSMO25, as displayed in the Inset of Fig. 6, which yield $RC = 12.5 \text{ J/Kg}$. It can be observed for the bilayers that RC is slightly larger than the value obtained for the single layer films and LSMO25 + 12. This result suggests that the RC increment for the bilayers is mainly due to the magnetic inhomogeneities between the PM-FM transition temperatures of LSMO25 and LSMO12 films.

An alternative strategy widely explored to expand δT_{FWHM} is the composites of polycrystalline powders [49,50] which allows the mix of different chemical compositions to establish a working temperature range of interest. Particularly, an improvement of the MCE characteristics, relative to the bulk composite of the same compounds, was previously reported for nanocrystalline manganite composites with grain size comparable to the one of the films displayed here [22]. In that case a unique broad $-\Delta S_M(T)$ peak of the same order of magnitude of our bilayers was observed (see Table 1), in contrast with the two well distinguished peaks observed in our bilayer thin films. Moreover, thin films are more efficient than composite morphology for heat exchange.

4. Conclusions

This work reports the magnetocaloric properties of nanocrystalline bilayers manganite thin films, deposited by PLD on silicon substrates. These multilayer thin films present low saturation field and small magnetic hysteresis, which are important conditions for MCE applications. In contrast to manganites nanocomposites powders, the spread of the temperature range of $\Delta S_M(T)$ shows two well distinguished peaks corresponding to the transition temperatures of each layer. It was previously attributed to a characteristic of epitaxial multilayer thin films and composites, with grain size greater than hundreds of nm. However, in contrast with epitaxial thin films, no interfacial strain effect is present, and the MCE is independent of the stacking sequence and the substrate of the films, for nanocrystalline multilayers thin films [25].

Thus, we have demonstrated that it is possible to combine the advantages of thin films and nanocomposites. On one hand, it is possible to increase the temperature range where the magnetocaloric effect develops. On the other hand, thin films morphology can be exploited to optimize the heat exchange.

Moreover, fabrication conditions for polycrystalline thin films allow access to larger substrates and the incorporation of any intermediate layer between the MCE compounds, as a dissipation material or as the one to be refrigerated. Therefore, this work opens the path to more versatile designs for micro and nanoscale applications.

CRedit authorship contribution statement

S. Passanante: Investigation, Writing – original draft. **L.P. Granja:** Methodology, Supervision, Writing – review & editing. **C. Albornoz:** Resources. **D. Vega:** Resources. **D. Gojman:** Resources. **M.C. Fuertes:** Resources. **C. Ferreyra:** Resources. **L. Ghivelder:** Formal analysis, Resources, Writing – review & editing. **F. Parisi:** Formal analysis, Validation, Writing – review & editing. **M. Quintero:** Supervision, Project administration, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support received from ANPCyT (PICT 2014-2116 and 2018-2397). LG acknowledges financial support from the Brazilian agencies FAPERJ and CNPq. We thank CMA belonging to the Sistema Nacional de Microscopía (MINCYT).

References

- [1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin (Eds.), *The Magnetocaloric Effect and its Applications*, IOP Publishing Ltd, 2003.
- [2] V.K. Pecharsky, J.K.A. Gschneidner, «Giant Magnetocaloric Effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$,» *Physical Review Letters*, vol. 78, p. 4494–4497, 6 1997.
- [3] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$, *J. Magn. Magn. Mater.* 167 (3) (1997) L179–L184.
- [4] H. Wada, Y. Tanabe, «Giant magnetocaloric effect of $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$,» *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3302–3304.
- [5] A. Planes, L. Mañosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet and E. F. Wassermann, «Magnetocaloric effect in Heusler shape-memory alloys,» *J. Magnet. Magnet. Mater.* 310 (2007) 2767–2769.
- [6] B. G. Shen, J. R. Sun, F. X. Hu, H. W. Zhang and Z. H. Cheng, Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4545–4564.
- [7] M.-H. Phan, S.-C. Yu, Review of the magnetocaloric effect in manganite materials, *J. Magn. Magn. Mater.* 308 (2) (2007) 325–340.
- [8] A. Rebello, V.B. Naik, R. Mahendiran, «Large reversible magnetocaloric effect in $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$,» 110 (2011), 013906, July 2011.
- [9] Y. Sun, X. Xu, Y. Zhang, Large magnetic entropy change in the colossal magnetoresistance material $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, *J. Magn. Magn. Mater.* 219 (2) (2000) 183–185.
- [10] A. Szewczyk, M. Gutowska, B. Dabrowski, T. Plackowski, N.P. Danilova, Y. P. Gaidukov, Specific heat anomalies in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.12 \leq x \leq 0.2$), *Phys. Rev. B* 71 (2005) 6.
- [11] M. Quintero, J. Sacanell, L. Ghivelder, A. M. Gomes, A. G. Leyva, F. Parisi, Magnetocaloric effect in manganites: Metamagnetic transitions for magnetic refrigeration, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 121916, 9 2010.
- [12] M. Quintero, S. Passanante, I. Irurzun, D. Gojman, G. Polla, Grain size modification in the magnetocaloric and non-magnetocaloric transitions in $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ probed by direct and indirect methods, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 152411.
- [13] M.B. Salamon, M. Jaime, The physics of manganites: Structure and transport, *Rev. Mod. Phys.* 73 (3) (2001) 583–628.
- [14] A. Kitanovski, J. Tušek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ozbolt, *Magnetocaloric Energy Conversion*, Springer-Verlag GmbH, 2014.
- [15] T. Gottschall, K. P. Skokov, M. Fries, A. Taubel, I. Radulov, F. Scheibel, D. Benke, S. Riegg, O. Gutfleisch, Making a Cool Choice: The Materials Library of Magnetic Refrigeration, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1901322.
- [16] J.H. Belo, A.L. Pires, J.P. Araújo, A.M. Pereira, Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale, *J. Mater. Res.* 34 (1) (2019) 134–157.
- [17] P. Lampen, N.S. Bingham, M.H. Phan, H. Kim, M. Osofsky, A. Piqué, T.L. Phan, S. C. Yu, H. Srikanth, «Impact of reduced dimensionality on the magnetic and magnetocaloric response of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$,» *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013), 062414.
- [18] C.W. Miller, D.D. Belyea, B.J. Kirby, «Magnetocaloric effect in nanoscale thin films and heterostructures,» *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 32 (July 2014) 040802.
- [19] S.K. Vandrangi, J.-C. Yang, Y.-M. Zhu, Y.-Y. Chin, H.-J. Lin, C.-T. Chen, Q. Zhan, Q. He, Y.-C. Chen, Y.-H. Chu, Enhanced Magnetocaloric Effect Driven by Interfacial Magnetic Coupling in Self-Assembled Mn_3O_4 - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (November 2015) 26504–26511.
- [20] M. Pékala, Magnetic field dependence of magnetic entropy change in nanocrystalline and polycrystalline manganites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$), *J. Appl. Phys.* 108 (December 2010) 113913.
- [21] A. G. Gamzatov, A. M. Aliev, A. R. Kaul, «Magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.11, 0.13, 0.15$) composite structures in magnetic fields up to 80 kOe,» vol. 710, p. 292–296, July 2017.
- [22] M. Pékala, K. Pékala, V. Drozd, K. Staszkiwicz, J.F. Fagnard, P. Vanderbemden, Magnetocaloric and transport study of poly- and nanocrystalline composite manganites $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, *J. Appl. Phys.* 112 (2012), 023906.
- [23] A. M. Pereira, J. C. R. E. Oliveira, J. C. Soares, J. Ventura, J. B. Sousa, J. P. Araújo, Simulations of refrigeration on integrated circuits using micro-channels, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 5295–5297.
- [24] X. Moya, L.E. Hueso, F. Maccherozzi, A.I. Tovstolytkin, D.I. Podyalovskii, C. Ducati, L.C. Phillips, M. Ghidini, O. Hovorka, A. Berger, M.E. Vickers, E. Defay, S.S. Dhese, N.D. Mathur, Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films due to strain, *Nat. Mater.* 12 (1) (2013) 52–58.

- [25] R. Yuan, P. Lu, H. Han, D. Xue, A. Chen, Q. Jia, T. Lookman, Enhanced magnetocaloric performance in manganite bilayers, *J. Appl. Phys.* 127 (2020) 154102.
- [26] S. Passanante, D. Goijman, M.L. Moreau, A.G. Leyva, C. Albornoz, D. Rubi, C. Ferreyra, D. Vega, L. Granja, M. Quintero, Magnetocaloric Effect in $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{MnO}_3$ films, *Mater. Today: Proc.* 14 (2019) 104–108.
- [27] T.-M. Chang, E.A. Carter, Mean-field theory of heteroepitaxial thin metal film morphologies, *Surf. Sci.* 318 (1-2) (1994) 187–203.
- [28] S.R. Lee, K.M. Ahn, B.T. Ahn, Silicon Epitaxial Growth on Poly-Si Film by HWCVD for Low-Temperature Poly-Si TFTs, *J. Electrochem. Soc.* 154 (9) (2007) H778.
- [29] L. Sun, Z. Zhang, H. Dang, A novel method for preparation of silver nanoparticles, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3874–3879.
- [30] D. Matte, M. de Lafontaine, A. Ouellet, M. Balli, P. Fournier, Tailoring the Magnetocaloric Effect in $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ Thin Films, *Phys. Rev. Appl.* 9 (2018) 5.
- [31] W. Bouzidi, T. Bartoli, R. Sedek, A. Bouzidi, J. Moscovici, L. Bessais, Low-field magnetocaloric effect of NdFe_2Ti and $\text{SmFe}_{10}\text{V}_2$ compounds, *J. Mater. Sci.: Mater. Electro.* 32 (2021) 10579–10586.
- [32] M. Paraskevopoulos, F. Mayr, J. Hemberger, A. Loidl, R. Heichele, D. Maurer, V. Müller, A.A. Mukhin, A.M. Balbashov, Magnetic properties and the phase diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for $x \leq 0.2$, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 3993–4011.
- [33] L.J. Sinnamon, M.M. Saad, R.M. Bowman, J.M. Gregg, Exploring grain size as a cause for “dead-layer” effects in thin film capacitors, *Appl. Phys. Lett.* 81 (4) (2002) 703–705.
- [34] S. Majumdar, S. van Dijken, Pulsed laser deposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: thin-film properties and spintronic applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2013) 034010.
- [35] J. Curiale, M. Granada, H. E. Troiani, R. D. Sánchez, A. G. Leyva, P. Levy, K. Samwer, Magnetic dead layer in ferromagnetic manganite nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 043106.
- [36] N. Mottaghi, R.B. Trappen, S. Kumari, C.Y. Huang, S. Yousefi, G.B. Cabrera, M. Aziziha, A. Haertter, M.B. Johnson, M.S. Seehra, M.B. Holcomb, Observation and interpretation of negative remanent magnetization and inverted hysteresis loops in a thin film of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, *J. Phys.: Condens. Matter* 30 (2018) 405804.
- [37] N. Mottaghi, M.S. Seehra, R. Trappen, S. Kumari, C.Y. Huang, S. Yousefi, G. B. Cabrera, A.H. Romero, M.B. Holcomb, Insights into the magnetic dead layer in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films from temperature, magnetic field and thickness dependence of their magnetization, *AIP Adv* 8 (2018), 056319.
- [38] «Quantum Design, MPMS Application Note 1014-210, <https://www.qdusa.com/sites/Docs/appNotes/1014-210.pdf>, 1997».
- [39] M. Pekala, V. Drozd, Magnetocaloric effect in nano- and polycrystalline $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganites, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (December 2008) 5308–5314.
- [40] N. Mottaghi, R.B. Trappen, S.Y. Sarraf, M.S. Seehra, M.B. Holcomb, «Magnetocaloric investigations show magnetic inhomogeneity in a 7.6 nm thin film of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$, *J. Alloys Comp.* 826 (2020) 154200.
- [41] R. Nori, S.N. Kale, U. Ganguly, N.R.C. Raju, D.S. Sutar, R. Pinto, V.R. Rao, Morphology and Curie temperature engineering in crystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films on Si by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 115 (2014), 033518.
- [42] L. D. Griffith, Y. Mudryk, J. Slaughter, V. K. Pecharsky, Material-based figure of merit for caloric materials, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 034902.
- [43] D. Mazumdar, I. Das, Role of 3d–4f exchange interaction and local anti-site defects in the magnetic and magnetocaloric properties of double perovskite $\text{Ho}_2\text{CoMnO}_6$ compound, *J. Appl. Phys.* 129 (2021), 063901.
- [44] D. Mazumdar, K. Das, I. Das, Study of magnetocaloric effect and critical exponents in polycrystalline $\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ compound, *J. Appl. Phys.* 127 (2020), 093902.
- [45] N. Yigiter, M. Pektas, V. S. Kolat, T. Izgi, N. Bayri, H. Gencer y S. Atalay, Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of $(1-x)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/(x)\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$ composites, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* January 2022.
- [46] S. Choura-Maatar, M.M. Nofal, R. M'nassri, W. Cheikhrouhou-Koubaa, N. Chniba-Boudjada, A. Cheikhrouhou, Enhancement of the magnetic and magnetocaloric properties by Na substitution for Ca of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganite prepared via the Pechini-type sol–gel process, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 31 (2019) 1634–1645.
- [47] A. Sakka, R. M'nassri, M.M. Nofal, S. Mahjoub, W. Cheikhrouhou-Koubaa, N. Chniba-Boudjada, M. Oumezzine, A. Cheikhrouhou, Structure, magnetic and field dependence of magnetocaloric properties of $\text{Pr}_{0.5}\text{RE}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (RE = Eu and Er), *J. Magnet. Magnet. Mater.* 514 (2020) 167158.
- [48] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetocaloric Materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (1) (2000) 387–429.
- [49] S. C. Paticopoulos, R. Caballero-Flores, V. Franco, J. S. Blázquez, A. Conde, K. E. Knipling, M. A. Willard, Enhancement of the magnetocaloric effect in composites: Experimental validation, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1590–1594.
- [50] W. Imamura, A.A. Coelho, V.L. Kupfer, A.M.G. Carvalho, J.G. Zago, A.W. Rinaldi, S.L. Favaro, C.S. Alves, A new type of magnetocaloric composite based on conductive polymer and magnetocaloric compound, *J. Magn. Mater.* 425 (2017) 65–71.