

Tesis Doctoral

Efectos de campos externos e interfaces sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de dispositivos a base de óxidos

Carreira, Santiago José

2018

Este documento forma parte de las colecciones digitales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en bibliotecadigital.exactas.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the digital collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in bibliotecadigital.exactas.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Carreira, Santiago José. (2018). Efectos de campos externos e interfaces sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de dispositivos a base de óxidos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6487_Carreira

Cita tipo Chicago:

Carreira, Santiago José. "Efectos de campos externos e interfaces sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de dispositivos a base de óxidos". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2018.

https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6487_Carreira

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

*Efectos de campos externos e interfaces sobre las
propiedades electrónicas y magnéticas de
dispositivos a base de óxidos*

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD
DE BUENOS AIRES EN EL ÁREA CIENCIAS FÍSICAS

POR EL LIC. **Santiago José Carreira**

DRA. LAURA BEATRIZ STEREN (DIRECTORA)

DR. JAVIER BRIÁTICO (DIRECTOR ASISTENTE)

DRA. ANA MARÍA LLOIS (CONSEJERA DE ESTUDIOS)

*Laboratorio de Nanoestructuras Magnéticas y Dispositivos. Dpto. de Materia
Condensada. GIyA e Instituto de Nanociencia y Nanotecnología CNEA/CONICET*

Buenos Aires, 2018

Agradecimientos

Esta Tesis es el resultado de un extenso trabajo de investigación llevado a cabo durante los últimos cinco años, gracias al cual pude conocer una gran cantidad de personas de distintas instituciones. Los aportes de todas estas personas fueron muy variados, tanto desde el punto de vista laboral como también afectivo. Con algunas de ellas aprendí a utilizar equipos e instrumentos, otras colaboraron en el armado de experimentos y muchas aportaron nuevas ideas y desafíos que me ayudaron a proponer nuevas aristas enmarcadas en el trabajo. Hay otras tantas que merecen una mención especial, por haberme apoyado y alentado en este camino en ciencia que recién empieza.

Comienzo agradeciendo a las instituciones CONICET, CNEA y UBA por haber financiado y apoyado la realización de esta Tesis.

Nada de esto hubiera sido posible sin el apoyo de mi directora Laura Steren, que propuso los lineamientos generales para la elaboración del trabajo y aportó ideas fundamentales para la interpretación de los resultados. Siempre demostró un gran interés por el trabajo y nunca dudó en facilitarme todos los recursos necesarios para llevarlo adelante. Todas las escuelas, congresos y estancias en otros laboratorios fueron impulsadas y alentadas por ella para contribuir a la realización de esta Tesis. Su optimismo fue clave para contrarrestar parcialmente la recurrente visión crítica que suelo tener sobre mi propio trabajo.

También quiero agradecer a mi co-director Javier Briático de la UMR-CNRS/Thales en Francia, que fue quien me enseñó a crecer películas delgadas por ablación láser y a microfabricar juntas túnel. Javier nos abrió (y aún nos abre) las puertas de uno de los laboratorios pioneros en el mundo para estos temas y es una gran ventaja poder contar con tu apoyo. Agradezco especialmente a Myriam Aguirre, del Insti-

tuto de Nanociencias de Aragón en España, que puso a nuestra disposición técnicas de avanzada como microscopías electrónicas, espectroscopías y facilidades de sala limpia. Estas técnicas le dieron al trabajo un gran salto de calidad. Gracias a Ella y al proyecto SPICOLOST pude realizar las medidas de magnetotransporte en las junturas túnel magnéticas, siendo uno de los avances más importantes logrados en esta Tesis.

Quiero destacar la ayuda de João Paulo Sinnecker del CBPF en Brasil que me recibió en su laboratorio para realizar medidas magnéticas ante la imposibilidad de realizarlas en mi lugar de trabajo.

A Martín Sirena por su colaboración en las medidas de C-AFM.

Dentro del grupo de materia condensada hubo muchas personas que contribuyeron a este trabajo. En principio, destaco a Diego Rubi por haberme capacitado en el uso del equipo de ablación láser que se encuentra en CNEA. Joaquín Sacanell, Mariano Quinteros y Leticia Granja por su ayuda con el magnetómetro VSM. Daniel Vega, Alicia Peitragalli y Cristian Oubiña por los servicios prestados en el difractómetro de rayos X y a Cecilia Albornoz por su predisposición para utilizar las facilidades del laboratorio de química. Fernando Gomez Marlaçca, Javier Padulo y Nestor Guenzi por su ayuda en LabView. Horacio Corti y su grupo por facilitarnos el uso del microscopio de fuerza atómica y en especial a Julián Gelman Constantin por su capacitación para el buen uso de este equipo. A Andrea Barral, Solange Di Napoli y Ana María Llois por compartir fructíferas discusiones sobre los resultados experimentales.

A Carlos, Mojarra y Sebastián Taller por asesorarme en el diseño de piezas mecanizadas y materializar todas las piezas necesarias para el armado de equipos.

También destaco la colaboración de Cecile Carretero y Marie Blandine por realizar medidas de rayos X en la UMR-CNRS/Thales.

Agradezco especialmente a Pavel Strichovanec y Rubén Valero por su ayuda en el uso de los equipos de magnetotransporte y de las facilidades de sala limpia que se encuentran en el Instituto de Nanociencias de Aragón.

A Juan, Alejandro, Karina, Andrés, Claudio, Dante, Roxana, Santiago y Diego del grupo MEMS, que siempre pusieron a disposición las facilidades de sala limpia de CNEA y me dieron la libertad para utilizar de manera independiente todos los recur-

sos disponibles en estas instalaciones. A mis compañeros de grupo Aneely, Augusto, Agustín y Mariano, con los cuales aprendimos a trabajar en conjunto y a ayudarnos mutuamente en el día a día.

A mis compañeros de oficina Dilson y Miguel con quienes creamos un excelente ambiente de trabajo y vivimos momentos de distensión imprescindibles para la salud mental de cualquier doctorando.

A mis compañeros de almuerzos, cafés y salidas al Ombú Cristian, Dafne, Jeremías, Mariano, Marina, Manuel, Gustavo, Diego, Diana, Leo y Nahuel. Fantástico grupo para charlar de cualquier cosa y desconectar por un rato del trabajo.

Agradezco a mis padres que siempre estuvieron presentes y me dieron su apoyo emocional y demostración de afecto en todo momento.

Por último, quiero compartir la alegría de finalizar este ciclo con mi novia Giorgina, que siempre me dió la fuerza, los abrazos y el cariño necesarios para no aflojar nunca y que sólo la mujer que amo me puede dar. Feliz de compartir este logro y esta vida con vos!

Efectos de campos externos e interfaces sobre las propiedades electrónicas y magnéticas de dispositivos a base de óxidos

Resumen

En el campo de la espintrónica, los efectos de ruptura de simetría en superficies e interfaces de heteroestructuras a base de óxidos continúan siendo de gran interés para la comunidad científica, debido a que presentan una gran diversidad de fases electrónicas y magnéticas. A su vez, la correlación entre los grados de libertad de carga, espín y orbitales en óxidos complejos los hacen prometedores como potenciales materiales para ser integrados en la próxima generación de dispositivos espintrónicos. En esta tesis se estudiaron películas delgadas de manganitas y heteroestructuras de fórmula general $La_{1-x}(Sr/Ca)_xMnO_3$ (LS_xMO o LC_xMO). Estos materiales tienen una estructura de tipo perovskita levemente distorsionada y dependiendo de la proporción La/Sr o La/Ca pueden exhibir una amplia variedad de propiedades físicas. El $LS_{0,33}MO$ es de particular importancia por ser ferromagnético, con temperatura de Curie mayor a la temperatura ambiente y *half-metal*, lo que lo hace ideal para utilizarse en junturas túnel magnéticas. A pesar de estas ventajas, los valores de magnetoresistencia túnel en junturas epitaxiales se hacen despreciables a temperaturas mucho menores que la temperatura de Curie del electrodo. Con el objeto de disminuir o eliminar este efecto se ha propuesto el uso de manganitas de bajo dopaje LS_xMO con $0 \leq x \leq 1$ como intercapas o barreras aislantes en junturas túnel. Con estos materiales, los dispositivos muestran valores de magnetoresistencia más altos a los de las junturas convencionales con barreras de $SrTiO_3$.

En este marco, el objetivo principal de esta Tesis fue contribuir a la comprensión de la física fundamental inherente a las interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$, para imple-

mentarlas en junturas túnel magnéticas. Se estudió la forma en que se modifican el magnetismo y el transporte eléctrico en manganitas de bajo dopaje de distintos espesores depositados sobre sustratos monocristalinos. Analizamos las distintas contribuciones a la anisotropía magnética en bicapas de $LS_{0,33}MO(13\text{ nm})/LS_xMO(2-4\text{ nm})$, donde la morfología de la superficie resulta fundamental en el proceso de inversión de la magnetización. Más aún, combinamos estudios de microscopías de transmisión, espectroscopías y experimentos con radiación Synchrotron a fin de correlacionar la deformación estructural con los perfiles magnéticos, de carga y orbitales a través de interfaces $LS_{0,33}MO(25\text{ nm})/LS_xMO(2-6\text{ nm})$. Nuestros resultados proporcionan una forma de mejorar la polarización de espín en la superficie de las manganitas, eligiendo apropiadamente el espesor y dopaje de la capa superior. La reconstrucción magnética y orbital en las interfaces genera interacciones de intercambio complejas, donde no sólo los enlaces $Mn-O-Mn$ dan origen al magnetismo, sino que también intervienen los iones La/Sr por su fuerte hibridización con el ion oxígeno.

Se discute también el acople magnético en tricapas simétricas y asimétricas de manganitas con distintos espesores de barrera y de electrodos, a fin de estudiar en proceso de inversión de la magnetización para su uso en junturas túnel magnéticas.

Finalmente estudiamos junturas túnel magnéticas convencionales compuestas por $LS_{0,33}MO(60\text{ nm})/STO(4\text{ nm})/LS_{0,33}MO(10\text{ nm})$ y junturas modificadas que incluyen manganitas de bajo dopaje en las interfaces entre el $LS_{0,33}MO$ y la barrera de STO , $LS_{0,33}MO/LS_xMO(\sim 1\text{ nm})/STO/LS_xMO(\sim 1\text{ nm})/LS_{0,33}MO$. A través de curvas I vs V se mostró que el efecto túnel es el mecanismo principal de conducción a través de la barrera. Encontramos evidencia directa de magnetoresistencia túnel en todas las junturas estudiadas y discutimos efectos de excitaciones colectivas (magnones) en la interfaz. Hemos observado que las manganitas de bajo dopaje intercaladas en las junturas modifican la polarización de espín interfacial en las junturas, que resulta ser menor a la de las junturas clásicas con barrera de $SrTiO_3$. Este resultado brinda una clara evidencia de los cambios que introduce la capa intercalada en el transporte de las junturas.

Plabras Clave: *manganitas, películas delgadas, magnetismo, interfaces, espintrónica.*

Effects of external fields and interfaces on the electronic and magnetic properties of oxide-based devices

Abstract

In the field of spintronics, the electronic and magnetic reconstructions arisen at surfaces and interfaces of oxide's heterostructures are still under intense research owing to the richness and diversity of their electronic and magnetic phases. The combined effects of surface symmetry breaking and the interplay between the orbital, charge and spin degrees of freedom in complex oxides opens original and promising perspectives for applications in the next generation electronic devices. Particularly, transition metal oxides provide a new playground for the study of electron correlations in low dimensional systems, where strongly correlated electrons and broken inversion symmetry effects determinate their physical properties.

This PhD Thesis was devoted to the study of manganite thin films and heterostructures with the general formula $La_{1-x}(Sr/Ca)_xMnO_3$ (LS_xMO or LC_xMO). These materials crystallize in a slightly distorted perovskite structures (ABO_3) and depending on the La/Sr or La/Ca composition they show a wide variety of magnetic and electric phenomena. In thin films, not only the doping but also strains determine critically the physical properties of the structures, with the potential advantage of controlling at will their magnetotransport properties. Particularly important is the case of $LS_{0.33}MO$ as it is ferromagnetic and half-metal, with a Curie temperature above room temperature, so becoming an excellent candidate to use as electrode in magnetic tunneling devices. However and despite the room temperature ferromagnetic order of $LS_{0.33}MO$, the tunnelling magnetoresistance ratios measured in junctions built with these materials are vanishing small at room temperature. In an attempt

to remove or reduce the depletion of the interfacial spin polarization at the interfaces $LS_{0,33}MO/SrTiO_3$ several authors proposed the use of low-doped manganites LS_xMO with $0 \leq x \leq 0,1$ as interlayers or insulating barriers in oxide-based tunnel junctions. Implementing these materials in the magnetic tunnel junctions (MTJ) has proven to be favorable for the performance of these devices, showing larger tunnelling magnetoresistance ratios values with respect to the standard MTJ, based on $SrTiO_3$ barriers.

In this framework, the goal of this Thesis was to contribute to the comprehension of the fundamental physics inherent to $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ interfaces and to implement these heterostructures in MTJ. We studied the magnetic and transport properties of very thin films of low-doped manganites grown onto $SrTiO_3$ substrates. In particular, the magnetic anisotropy of $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ bilayers was studied. We showed that besides strains-induced terms, the morphology of the samples' surfaces strongly affect the anisotropy of the structures. Besides, we measured the tunneling conductance across thin $LS_{0,04}MO$ barriers with atomic force microscopy and gave compelling evidence that tunneling is indeed the main transport mechanism at play across these manganites.

The physics at $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ interfaces was studied by combining high-resolution transmission electron microscopy, electron-loss spectroscopy and synchrotron radiation techniques with elemental sensitivity that allowed us to disentangle structural deformation with the magnetic, charge and orbital profiles throughout the interfaces at the nanoscale. Our results provide rich and crucial information to finely tune the spin-polarization of manganite surfaces by a proper choice of oxide capping layers. The magnetic and electronic reconstruction at the interfaces gives rise to complex exchange interactions, where the magnetism is not only mediated by $Mn - O - Mn$, but also La/Sr ions plays an important role owing to their strong hybridization with the oxygen.

The second part of this manuscript includes the design, fabrication and study of oxide-based MTJ. Prior to the fabrication of the MTJ, an exhaustive study of the magnetic interlayer coupling in $LS_{0,33}MO/barrier/LS_{0,33}MO$ trilayers was performed in order to design appropriate structures, i.e. uncoupled magnetic electrodes, with $SrTiO_3$ and LS_xMO as insulating barriers and interlayers. Finally, we

describe the microfabrication processes employed to obtain MTJ's from manganite trilayers as well as the main transport measurements of MTJ's. We found evidences of tunnelling magnetoresistance effect in all the MTJ's, discussing the effect of magnons and density of states on this phenomena. The effect of the low-doped manganites as interlayers was denoted on the temperature dependence of the junction resistance, affected by the lower Curie temperature of the modified $LS_{0,33}MO/LS_xMO/STO/LS_xMO/LS_{0,33}MO$ interfaces with respect to standard $LS_{0,33}MO/STO/LS_{0,33}MO$ junctions. These effects may have fundamental consequences on the magnetotransport properties.

keywords: *manganites, thin films, magnetism, interfaces, spintronics.*

Motivación de la Tesis

Esta Tesis se centró en dos tópicos fundamentales, que guardan una fuerte correlación entre sí. En primer lugar, se pretende contribuir al estudio de los efectos de tamaño e interfaces en las propiedades electrónicas y magnéticas de manganitas epitaxiales y en segundo lugar, caracterizar los fenómenos de transporte eléctrico polarizado en espín en junturas túnel magnéticas. Ambos objetivos plantean una serie de metas específicas, tanto desde el punto de vista fundamental como así también tecnológico. Las estructuras a ambos lados de la interfaz deben mantener una coherencia espacial y una rugosidad no mayor a una pocas celdas unidad. Es por este motivo que la optimización de los parámetros de crecimiento de películas delgadas epitaxiales es clave para asegurar resultados confiables. En efecto, se buscaron los parámetros óptimos para el crecimiento por ablación láser de estos materiales, tanto desde el punto de vista eléctrico y magnético (máxima T_c y mínima resistividad para el $LS_{0,33}MO$, por ejemplo) como morfológico (rugosidad de las interfaces y superficies). Además, se estudiaron los efectos del confinamiento en el magnetismo y en el transporte, para establecer una correlación con modificaciones estructurales inducidas por tensiones y deformaciones debidas al sustrato, así como también por inhomogeneidades en la composición.

La disminución de la polarización de espín interfacial en los sistemas $LS_{0,33}MO/STO$, los efectos de ruptura de simetría en interfaces y el uso de manganitas de bajo dopaje como barreras aislantes o intercapas son, sin lugar a dudas, los tópicos principales que motivaron la realización de esta tesis. En este contexto nos propusimos estudiar localmente cada uno de los grados de libertad inherentes a las interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ mediante técnicas de radiación Synchrotron, espectroscopías y microscopías, a fin determinar la evolución de las distintas fases magnéticas, ocupación orbital, valencia e hibridización a través de las interfaces.

Con respecto al segundo objetivo planteado, el mayor de los desafíos fue de carácter experimental, ya que involucró la microfabricación de junturas túnel magnéticas a base de óxidos en las facilidades de sala limpia disponibles en el Centro Atómico Constituyentes. Siendo la primera vez que se fabrican este tipo de dispositivos, se espera contribuir al diseño y puesta a punto de cada uno de los procesos que involucra su fabricación. Con respecto a la caracterización de las junturas túnel, se pretende evaluar la calidad de las mismas y determinar eventuales efectos de crecimiento y/o fabricación, que puedan modificar sus propiedades. Por último y en consonancia con los estudios de interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$, se buscó microfabricar junturas con interfaces que combinen estos materiales a fin de estudiar las posibles modificaciones en los fenómenos de magnetotransporte.

Índice general

Agradecimientos	2
Resumen	5
Abstract	7
Motivación de la Tesis	10
1. Introducción	13
1.1. Propiedades de las manganitas en volumen	14
1.1.1. Estructura cristalina	14
1.1.2. Estructura electrónica	17
1.1.3. Interacciones magnéticas	18
1.1.4. Transporte eléctrico	22
1.2. Manganitas en películas delgadas epitaxiales	24
1.2.1. Tensiones y deformaciones estructurales	24
1.2.2. Magnetismo y anisotropía magnética	27
1.2.3. Transporte eléctrico	34
1.2.4. Efectos de tensiones en la estructura electrónica	35
1.2.5. Efectos de inhomogeneidades químicas	36
1.3. Efectos de interfaces en películas delgadas de manganitas	37
1.4. Acoplamiento magnético en tricapas	46
1.5. Junturas túnel magnéticas	49
1.5.1. Conceptos básicos	49
1.5.2. Transporte túnel polarizado en espín	52

1.5.3. Efectos de la tensión en la <i>TMR</i>	55
1.5.4. Efectos de interfaz en la <i>TMR</i>	58
1.6. Organización de la Tesis	59
2. Crecimiento de películas delgadas epitaxiales	61
2.1. Nucleación y crecimiento epitaxial	61
2.2. Depósito por láser pulsado (<i>PLD</i>)	64
2.3. Difracción por reflexión con electrones de alta energía	69
3. Técnicas de caracterización	73
3.1. Difracción de rayos X	73
3.2. Reflectometría de rayos X	75
3.3. Microscopía de Fuerza Atómica	77
3.4. Microscopía electrónica de transmisión	79
3.5. Medidas de transporte eléctrico	81
3.6. Medidas de propiedades magnéticas	83
3.7. Técnicas de radiación synchrotron	83
3.7.1. Espectroscopía de absorción de rayos X	84
3.7.2. Dicroísmo circular magnético	86
3.7.3. Dicroísmo lineal	88
I Efectos de tamaño e interfaces en películas delgadas de manganitas	91
4. Efectos de tamaño en películas delgadas de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$	92
4.1. Caracterización estructural	93
4.2. Comportamiento Magnético	97
4.3. Transporte eléctrico	104
4.4. Efectos del dopaje de Sr	108
4.4.1. En el magnetismo	108
4.4.2. En el transporte eléctrico	111

5. Magnetismo en bicapas de $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/La_{1-x}Sr_xMnO_3$	114
5.1. Caracterización estructural y morfología de la superficie	115
5.2. Comportamiento magnético	124
5.3. Efectos de la transición de fase estructural del sustrato	135
6. Interfaces: polarización de espín y ocupación orbital	137
6.1. Tensiones y deformaciones estructurales	139
6.2. Composición química en las interfaces de $LS_{0,33}MO/LS_xMO$	142
6.3. Transferencia y distribución de carga	146
6.4. Magnetismo en la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$	157
6.5. Hibridación orbital y magnetismo del La/Sr	160
6.6. Preferencia de ocupación orbital	169
6.7. Antiferromagnetismo en interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$	175
II Junturas túnel magnéticas	182
7. Acople magnético en tricapas de manganitas	183
7.1. Caracterización estructural	184
7.2. Propiedades magnéticas	187
8. Microfabricación de junturas túnel magnéticas	193
8.1. Litografía óptica	194
8.2. Ataques iónicos inertes y reactivos	198
8.2.1. Ataque físico con plasma inerte	198
8.2.2. Ataque físico con plasma reactivo	200
8.3. CVD y Sputtering	202
8.3.1. Depósito por evaporación química	202
8.3.2. Depósito por evaporación catódica	203
8.4. Proceso de microfabricación	203
8.4.1. Grabado de pistas	204
8.4.2. Grabado de pilares	205
8.4.3. Aislación con SiO_2 y generación de huecos para descubrir electrodos	208

8.4.4. Grabado de contactos por <i>lift off</i>	210
8.5. Medición a cuatro puntas	211
8.6. Efectos de la microfabricación en el magnetismo de las MTJ	212
8.7. Transporte eléctrico del $LS_{0,33}MO$ en las MTJ	215
9. Junturas túnel magnéticas a base de manganitas	217
9.1. Transporte túnel en barreras de LS_xMO	217
9.2. Magnetoresistencia túnel en junturas a base de manganitas	224
9.2.1. Curvas j vs V	224
9.2.2. Magnetoresistencia túnel	229
9.2.3. Efectos de la interfaz y del área en MTJ	233
Conclusiones generales	238
A. Aspectos generales de las muestras $t - LS_xMO$	246
A.1. Caracterización Magnética	246
A.2. Aspectos generales sobre los espectros XAS	248
A.2.1. Dicroísmo lineal en el borde K del oxígeno	248
A.2.2. Contribución de superficie a la asimetría orbital	249
Bibliografía	252

Capítulo 1

Introducción

En el campo de la física del estado sólido, el estudio de los óxidos de metales de transición continúa siendo de especial interés para la comunidad científica debido a que exhiben una gran variedad de propiedades físicas [229]. La fenomenología de estos materiales abarca un amplio rango de propiedades electrónicas, que incluyen fases aislantes, semiconductoras o metálicas, ferroelectricidad, magnetismo y superconductividad de alta temperatura crítica entre otras. La sensibilidad de estas propiedades a distorsiones estructurales y a modificaciones en la composición química ofrecen nuevas formas de controlar y funcionalizar estos materiales en dispositivos. A su vez, los avances tecnológicos en el desarrollo de nanoestructuras han permitido confinar estos materiales a escala nanométrica, con el fin de explorar la física inherente a las interfaces entre distintos óxidos complejos [115, 205]. Efectos de proximidad entre superconductores y ferromagnetos, efectos de *exchange bias* o transporte túnel polarizado en espín son sólo algunos de los fenómenos que pueden tener lugar en este tipo de heteroestructuras, donde los efectos de interfaces tienen un rol fundamental [19]. Una de las principales características que los hacen candidatos para su implementación en dispositivos es la fuerte correlación que existe entre las distorsiones estructurales, los mecanismos de transporte y las propiedades magnéticas. Este tipo de óxidos complejos se denominan comunmente *óxidos fuertemente correlacionados* y gran parte de ellos cristaliza en la estructura de perovskita. Dentro de esta familia, los compuestos a base de manganeso de fórmula general $A_{1-x}A'_xMnO_3$, conocidos como *manganitas*, muestran una fuerte correlación entre los grados de libertad de

espín, orbital y de carga, donde el transporte eléctrico se modifica fuertemente ante la aplicación de un campo magnético externo [47, 53, 161]. Este efecto se conoce como magnetoresistencia colosal y fue descubierto hace casi 70 años por Jonker y van Santen sobre las propiedades del compuesto $La_{1-x}A'_xMnO_3$ (LA'_xMO), utilizando iones divalentes A' de Sr^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} [92]. En la misma época, Wollan y Koehler [217] obtuvieron el primer diagrama de fases de una manganita en función del dopaje x en base a experimentos de difracción de neutrones y Zener [223] propuso el mecanismo de doble intercambio para explicar el ferromagnetismo y las propiedades eléctricas. Los avances científicos sobre estos materiales no fueron significativos hasta mediados de 1980, cuando el desarrollo de las técnicas de crecimiento de películas delgadas le dió un nuevo impulso a la investigación de la física de estos óxidos, en vista de su potencial para desarrollar dispositivos de memoria no volátiles y sensores magnéticos [103, 208]. Aún en la actualidad, las películas delgadas y heteroestructuras a base de manganitas sirven como sistemas modelo para estudiar efectos de ruptura de simetría entre distintos óxidos [81], reconstrucción magnética y orbital [149], efectos de transferencia de carga [33] y corrientes polarizadas en espín [27]. Este capítulo describe los conceptos más importantes, relativos a los fenómenos de ruptura de simetría, efectos de tamaño e interfaces en películas delgadas de manganitas.

1.1. Propiedades de las manganitas en volumen

En esta sección se detallan las propiedades de las manganitas en volumen (estructura cristalina, estructura electrónica, magnetismo y transporte eléctrico), con especial énfasis en describir los efectos en estas propiedades al modificar la composición (el dopaje) y las distorsiones estructurales.

1.1.1. Estructura cristalina

Las manganitas pertenecen a la familia de las perovskitas, cuya fórmula general es $A_{1-x}A'_xBO_3$. En la celda unidad más sencilla, el Mn ocupa el sitio B ubicado en el centro de la celda, el cual se encuentra rodeado por un entorno octaédrico de oxígenos. A su vez, los vértices del cubo (sitios A y A') se ocupan con elementos

trivalentes (*La* en nuestro caso) o divalentes (*Sr* o *Ca* en nuestro caso), según se esquematiza en la figura 1.1(a).

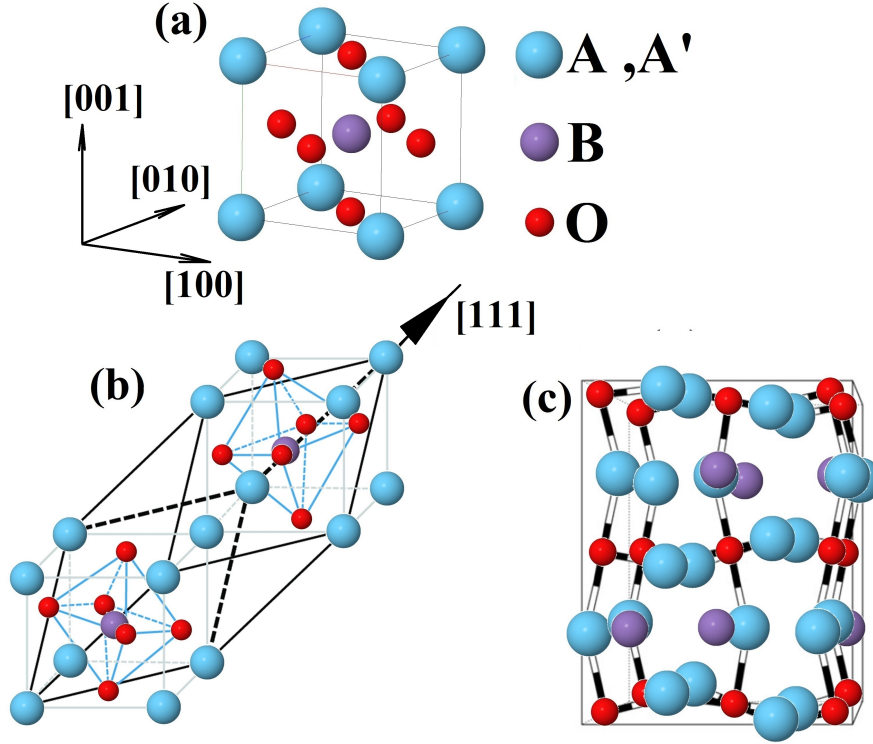


Figura 1.1: (a) Estructura cristalina elemental de las perovskitas. (b) Estructura romboédrica del $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ ($LS_{0,33}MO$). (c) Estructura ortorrómbica del $LaMnO_3$ (LMO).

En la mayor parte de las manganitas los átomos interactúan entre sí y generan distintos tipos de distorsiones en el octaedro de oxígenos. El grado de distorsión se suele describir en términos del factor de tolerancia de Goldschmidt [67] t ,

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

donde r_A y r_B son los radios iónicos de los elementos en los sitios A y B, mientras que r_O es el radio iónico del ion oxígeno O^{2-} . La celda de perovskita es estable para $0,82 < t < 1,02$, donde $t = 1$ corresponde al caso de la estructura cúbica. Al reemplazar en el sitio A el ion trivalente (La^{3+} por ejemplo) por un ion divalente

de radio iónico menor (Sr^{2+} por ejemplo), disminuye el factor t . Dependiendo del grado de distorsión estructural dado por t , las manganitas pueden tener simetría romboédrica, como es el caso del $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ ($LS_{0,33}MO$) u ortorrómbica, en el caso del $LaMnO_3$ (LMO), que se esquematizan en las figuras 1.1(b) y (c) respectivamente. La figura 1.2 muestra la evolución de los parámetros de celda al variar el dopaje x en el rango de $x \leq 0,4$. A su vez, en el cuadro 1.1 se detallan los parámetros estructurales de las manganitas que son de especial interés para esta tesis. Si bien las estructuras no son cúbicas, en el estudio de películas delgadas es útil definir el parámetro de red a_{pc} , aproximando a las estructuras como pseudocúbicas. Los parámetros de celda pueden variar levemente al cambiar la temperatura en el rango de interés (4 K a 300 K). Tanto el volumen de la celda unidad como el parámetro de red pseudocúbico disminuyen a medida que el dopaje aumenta. Estas diferencias en el tamaño de la celda determinan el tipo de deformación estructural que tendrá el material al crecer sobre un sustrato.

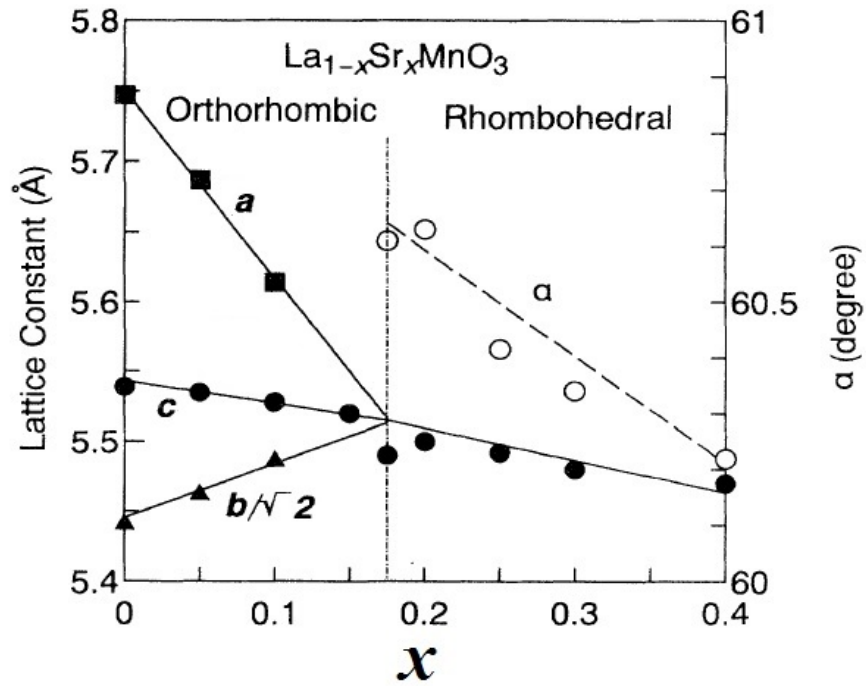


Figura 1.2: Evolución de los parámetros de red de la manganita $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LS_xMO), en función del dopaje x [194].

Fórmula	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	a_{pc} (Å)	G.E.	δ (g/cm ³)	Ref.
$LS_{0,33}MO$	5,475	5,475	5,475	60,3	60,3	60,3	3,87	R-3c	6,5	[74]
$LS_{0,1}MO$	5,531	7,784	5,524	90	90	90	3,89	Pnma	6,6	[46]
$LS_{0,04}MO$	5,701	7,687	5,547	90	90	90	3,92	Pnma	6,5	[97]
LMO	5,742	7,668	5,532	90	90	90	3,93	Pnma	6,6	[56]
$LC_{0,33}MO$	5,549	7,717	5,475	90	90	90	3,859	Pnma	6,1	[74]

Cuadro 1.1: Parámetros de celda, grupo espacial (G.E.) y densidad de las manganitas $La_{1-x}A'_xMnO_3$ (LA'_xMO) en volumen estudiadas en esta tesis.

1.1.2. Estructura electrónica

En las manganitas, el ion Mn puede presentar tres estados de valencia, Mn^{2+} , Mn^{3+} o Mn^{4+} , con 5, 4 o 3 electrones en el nivel 3d respectivamente. En la figura 1.3 se muestra en forma esquemática el desdoblamiento de los niveles de energía del ion Mn^{3+} en caso de tener una celda expandida a lo largo del eje [001] ($c > a$). La primera regla de Hund determina que los espines de los electrones que ocupan este nivel son paralelos entre sí, siendo la energía de Hund $U_H \sim 2,5$ eV. El entorno octaédrico de oxígenos genera un campo cristalino que rompe la degeneración de los cinco orbitales del nivel d en tres orbitales t_{2g} (xy , yz y zx) y dos orbitales e_g ($x^2 - y^2$ y $3z^2 - r^2$), separados por la energía de campo cristalino $10Dq = \Delta \sim 1,5$ eV. Dado que $U_H > \Delta$, la configuración electrónica del ion Mn^{4+} ($3d^3$) será $t_{2g}^{3\uparrow}$ con espín $S = 3/2$ y la del Mn^{3+} ($3d^4$) será $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{\uparrow}$ con $S = 2$. Si la estructura cristalina no es cúbica, la degeneración de los orbitales t_{2g} y e_g se rompe, generando una nueva estructura de niveles que dependerá de la distorsión de los octaedros de oxígenos. Dado que el orbital e_g del ion Mn^{3+} se encuentra semilleno, el sistema tiende a disminuir su energía generando distorsiones estructurales de Jahn-Teller en el entorno octaédrico, de tal forma que el electrón en el orbital e_g ocupe el nivel de menor energía. En películas delgadas de estos materiales, el desdoblamiento de energía E_{JTD} depende también de las tensiones externas inducidas por el sustrato y de efectos de ruptura de simetría en la superficie de los mismos.

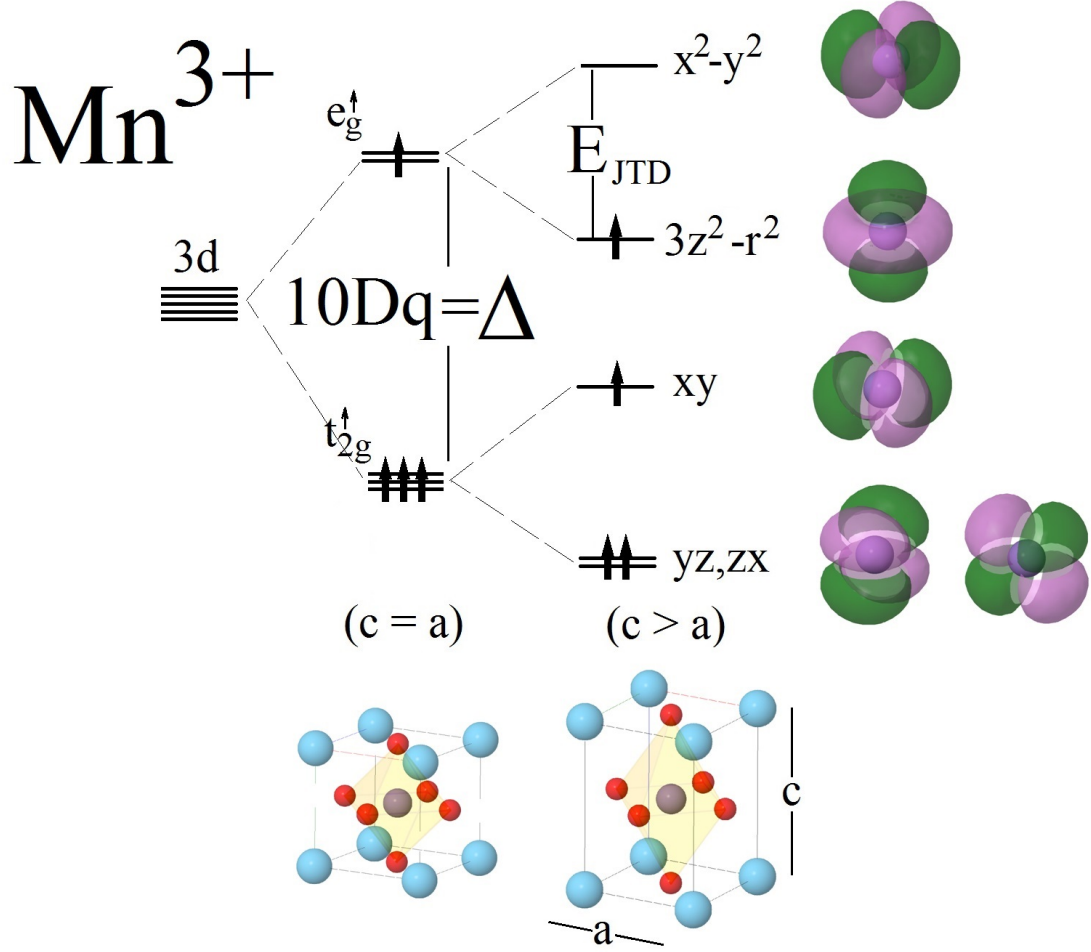


Figura 1.3: Desdoblamiento de los niveles de energía 3d del Mn^{3+} para una simetría cúbica ($c = a$) y para una axial ($c > a$). A la derecha se esquematizan los distintos orbitales 3d del ion Mn .

1.1.3. Interacciones magnéticas

La interacción magnética en las manganitas está mediada por el átomo de oxígeno que separa a los iones Mn de sitios vecinos y depende del solapamiento entre los orbitales 3d del Mn con los orbitales 2p del oxígeno. Las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson [68, 94] describen el tipo de interacción de intercambio entre los iones Mn , dependiendo de la configuración orbital y del ángulo del

enlace $Mn - O - Mn$. En general se encuentra que la interacción $Mn^{4+} - O - Mn^{4+}$ es antiferromagnética, mientras que la interacción $Mn^{3+} - O - Mn^{3+}$ puede ser antiferromagnética o ferromagnética. Estos tipos de interacción magnética se denominan de *superintercambio*. Además, en las manganitas dopadas tienen lugar enlaces del tipo $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$, donde los iones Mn pueden intercambiar su valencia mediante la transferencia del electrón e_g del Mn^{3+} hacia el Mn^{4+} a través del orbital $2p$ del oxígeno. Este mecanismo de acoplamiento se denomina de doble intercambio y fue planteado por C. Zener en 1951 [224]. El proceso de conducción electrónica rompe la degeneración de las configuraciones $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ y $Mn^{4+} - O - Mn^{3+}$, dando lugar a dos niveles de energía $E_{t=0} \pm t_0 \cos(\theta/2)$ [223]. En este escenario, Anderson y Hasegawa [4] mostraron que la probabilidad de salto del electrón entre orbitales e_g es $t_0 \cos(\theta/2)$, siendo θ el ángulo entre los momentos de los iones de Mn vecinos (figura 1.4(a)).

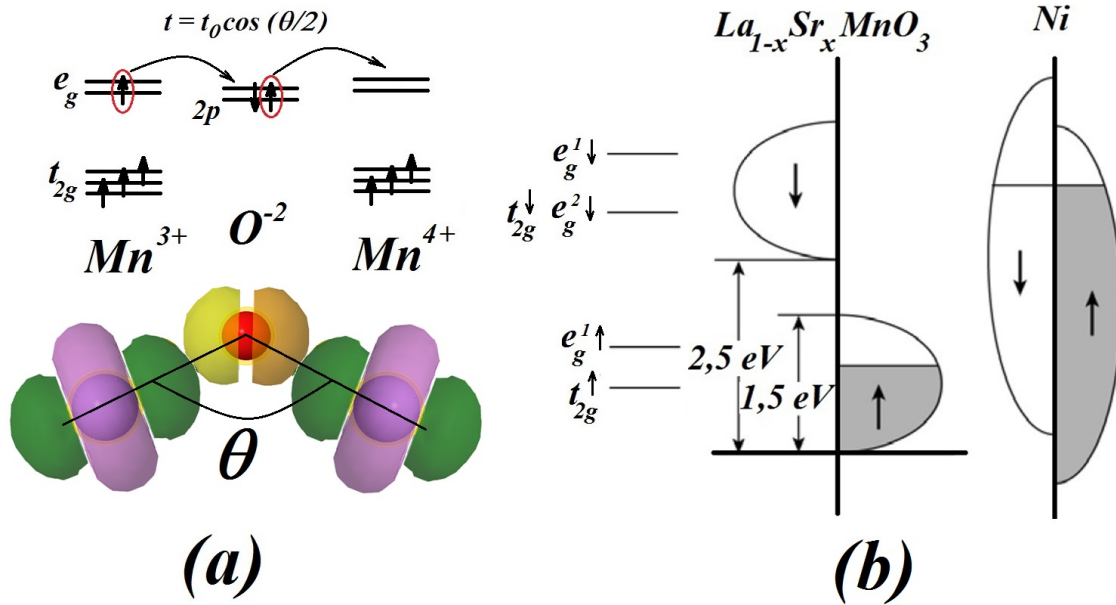


Figura 1.4: (a) Esquema del mecanismo de doble intercambio. (b) Polarización de espín de las bandas e_g del Mn en las manganitas y en el Ni .

Posteriormente, se demostró que el ancho de banda W no sólo depende del ángulo θ del enlace $Mn-O-Mn$, sino también de la longitud de enlace $Mn-O$ “ d ”, donde

$W \sim \cos[(\pi - \theta)/2]/d$ [43]. La minimización de la energía en la configuración de espines paralelos ($\theta = 0$) denota el carácter ferromagnético de este tipo de interacción. La competencia entre los mecanismos de doble intercambio y los de superintercambio se ponen de manifiesto en el complejo diagrama de fases que presentan las manganitas de composición nominal $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LS_xMO) en función del dopaje x (figura 1.5).

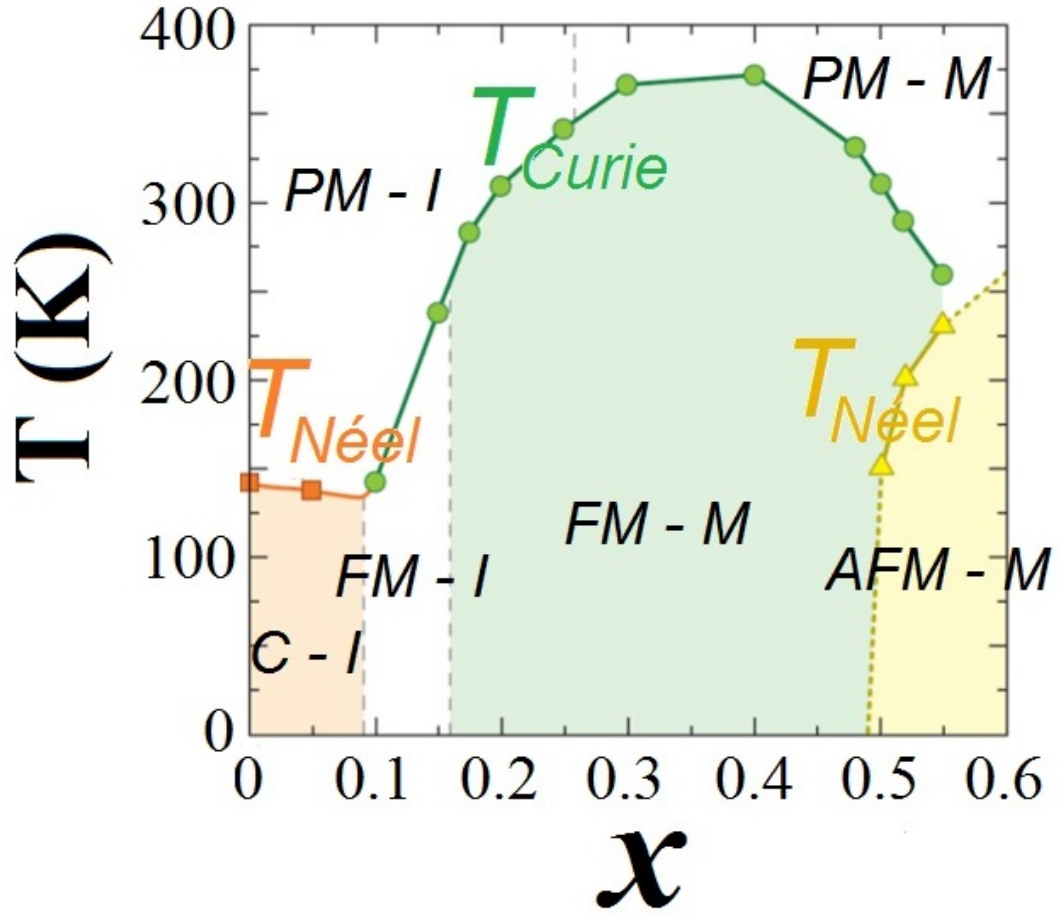


Figura 1.5: Diagrama de fases de la familia LS_xMO en función del dopaje x . En el gráfico se distinguen fases paramagnéticas (PM), ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AFM), que pueden ser canteadas (C) además de aislantes (I) o metálicas (M) [194].

En esta tesis es de fundamental importancia la manganita $LS_{0,33}MO$, que es ferromagnética y metálica por debajo de 370 K y su momento magnético es $M_s = 3,7 \mu_B/Mn$. Al ser además un *Half-metal*, se la suele utilizar como electrodo en los dispositivos espintrónicos a base de óxidos. Por otro lado, son de especial interés las manganitas con bajo dopaje de Sr ($0 \leq x \leq 0,1$), que presentan una fase antiferromagnética por debajo de ~ 140 K. En esta región del diagrama de fases los compuestos se ordenan en una estructura antiferromagnética de tipo A, en la cual los espines en el plano (001) se acoplan ferromagnéticamente entre sí y entre planos consecutivos el acople es antiferromagnético, como se muestra en la figura 1.6(a) [135]. A su vez, la distorsión Jahn-Teller produce una rotación coherente del octaedro de oxígenos de tipo cooperativo, junto con una compresión y expansión de los octaedros de sitios vecinos a lo largo del plano, dando lugar a un ordenamiento orbital del tipo $3x^2 - r^2 / 3y^2 - r^2$, según se muestra en la figura 1.6(b). Debido a la rotación coherente del octaedro, la interacción de Dzyaloshinskii-Moriya genera un canteo de los momentos magnéticos entre sitios vecinos, que inducen una componente ferromagnética débil en el material. Por ejemplo, para el caso del LMO , el momento magnético es de $0,18 \mu_B/Mn$ [40, 49].

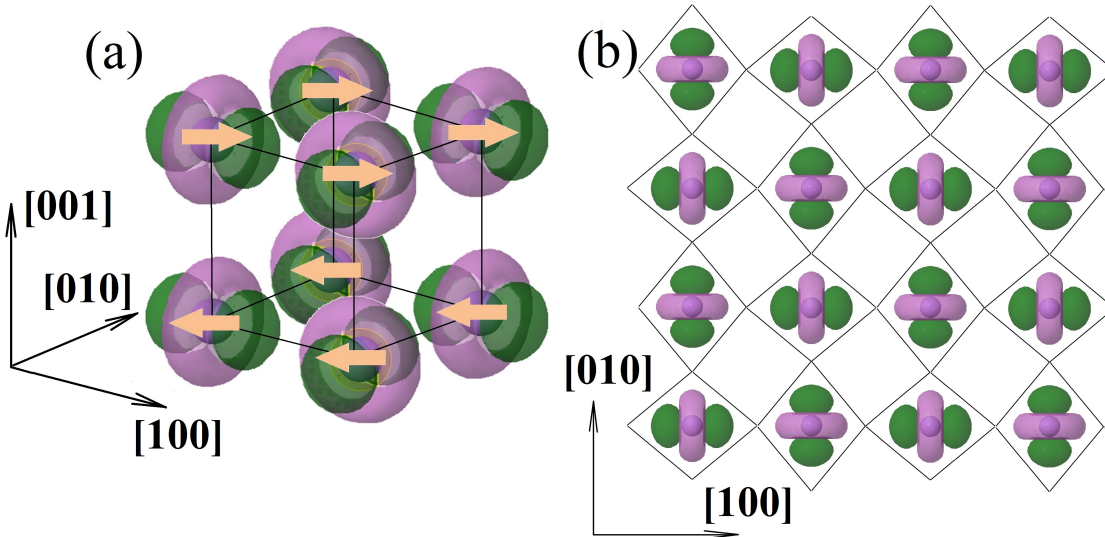


Figura 1.6: (a) Ordenamiento antiferromagnético de tipo A. (b) Ordenamiento orbital en el plano (001) del LMO debido a la distorsión Jahn-Teller.

1.1.4. Transporte eléctrico

El salto de los electrones e_g a través de los enlaces $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ es el mecanismo básico de conducción eléctrica en la fase metálica de las manganitas. El doble intercambio genera electrones deslocalizados en el estado ferromagnético, responsables de la disminución en la resistividad del material. La aproximación de campo medio predice que la resistividad es mínima (y la temperatura de Curie es máxima) cuando el dopaje es $x \approx 1/3$, en acuerdo con el diagrama de fases mostrado en la figura 1.5. En contraste con lo que ocurre en los metales ferromagnéticos convencionales como el Ni o el Fe , la banda con espín $\uparrow$ está semillena y separada por un *gap* de ~ 1 eV de la banda con polarización de espín $\downarrow$, que se encuentra vacía (figura 1.4(b)). Este es el origen del transporte 100 % polarizado en espín en las manganitas, que les confiere su caracter de *Half metals*. Dependiendo del dopaje x , los cristales de manganitas pueden exhibir propiedades aislantes por debajo de la temperatura ambiente ($0 \leq x \leq 0,1$) o pueden transicionar en T_c desde un estado paramagnético-aislante a altas temperaturas hacia un estado ferromagnético-metálico a bajas temperaturas ($0,1 < x < 0,5$). Para $x \approx 0,1$, los compuestos pueden mostrar estados donde $d\rho/dT < 0$ al bajar la temperatura, luego del estado metálico (figura 1.7(a)).

En la fase paramagnética, los tres modelos que suelen describir el comportamiento de la resistividad son:

- 1) el mecanismo de activación térmica, con una dependencia de la forma $\rho(T) = \rho_\infty \exp(E_g/kT)$ y $E_g \approx 100$ meV, que surge por la existencia de un *gap* de energía en el nivel de Fermi,
- 2) la conducción mediada por la interacción entre las distorsiones estructurales locales en la red (fonones) y los electrones de conducción (polarones adiabáticos), donde se cumple que $\rho(T) \sim T \exp(E_g/kT)$ y
- 3) *Variable Range Hooping* de Mott, que se basa en la localización de los portadores de carga por efectos de desorden magnético y sigue la ley $\rho(T) = \rho_\infty \exp[(T_0/T)]^{1/4}$ [207].

En la fase ferromagnética-metálica, la conducción mediante electrones e_g deslocalizados da lugar a una resistividad de la forma $\rho \sim \rho_0 + AT^2 + BT^5$ para $T < T_c$, donde el término cuadrático se relaciona con la interacción electrón-electrón y el

término proporcional a T^5 describe la contribución electrón-fonón. Al aplicar un campo magnético los momentos magnéticos del Mn se orientan paralelos y la probabilidad de salto a través del enlace $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ aumenta a su máximo valor. A este efecto se lo conoce como magnetoresistencia colosal en manganitas y es máximo cerca de la T_c , ya que la susceptibilidad diverge para $T \rightarrow T_c$ (figura 1.7(b)).

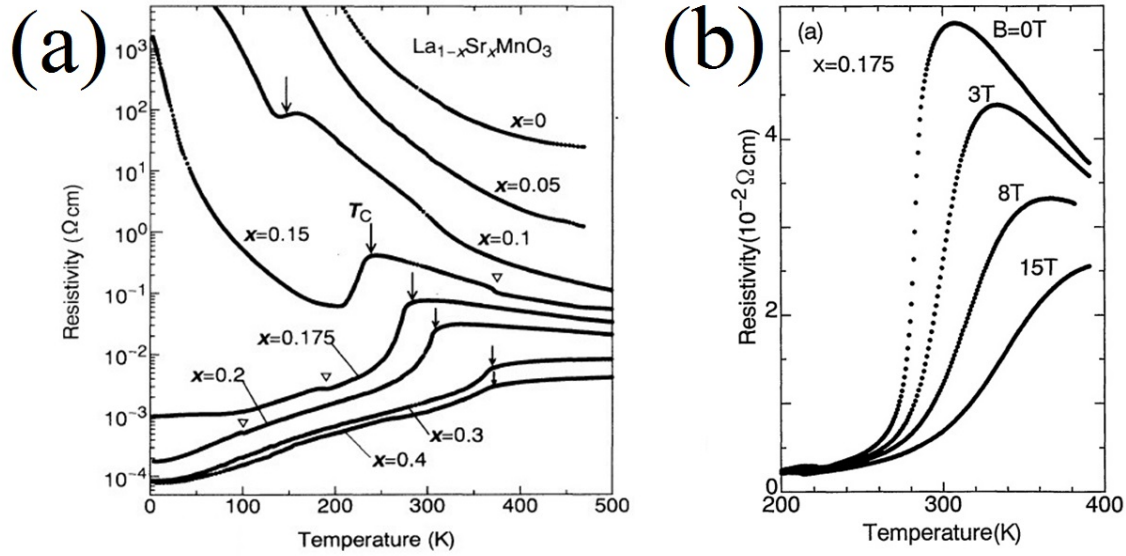


Figura 1.7: (a) Dependencia de la resistividad con la temperatura de cristales de LS_xMO . Las flechas indican la temperatura crítica de la transición ferromagnética y los triángulos, anomalías por transiciones estructurales [194]. (b) Resistividad en función de la temperatura de cristales $LS_{0.175}MO$ medida a campos magnéticos de entre 0 T y 15 T [186].

La fase aislante que se encuentra al bajar la temperatura se suele explicar en base al modelo de *Variable Range Hooping*, donde las contribuciones electron-red son más pequeñas y el potencial de localización disminuye por el aumento de la magnetización del sistema. También es importante destacar la fuerte correlación que existe entre el dopaje x , el grado de distorsión estructural, el magnetismo y la resistividad. La reducción del ángulo de enlace $Mn-O-Mn$ desde 180° para una estructura cúbica hacia valores menores para estructuras distorsionadas debilita el mecanismo de doble intercambio, disminuyendo el momento magnético y la conductividad [61].

En el caso de los compuestos dopados, los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} se distribuyen al azar en el material. En estos casos existirán zonas donde domina la interacción entre iones isovalentes $Mn^{3+} - O - Mn^{3+}$ y otras regiones donde prevalecen enlaces multivalentes $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$. Esto puede dar lugar a la coexistencia de distintas fases magnéticas, tanto aislantes como metálicas, cuya extensión puede variar entre 1 nm y 1 μm dependiendo de la composición. En particular, para bajos dopajes ($0 \leq x \leq 0,15$) y baja temperatura puede ser energéticamente más favorable la formación de fases antiferromagnéticas y ferromagnéticas que la existencia de un estado antiferromagnético cantedo.

1.2. Manganitas en películas delgadas epitaxiales

Esta sección describe las propiedades estructurales, magnéticas y de transporte eléctrico de las manganitas en películas delgadas epitaxiales.

Hemos visto que la sensibilidad de la estructura de bandas a las distorsiones estructurales es un factor fundamental para comprender las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas. Sin embargo, cuando estos materiales se presentan en películas delgadas de 1 nm a 150 nm de espesor se vuelven relevantes las tensiones inducidas por el sustrato, los efectos de proximidad y de interfaces. Todos ellos modifican de manera sustantiva las propiedades físicas de las manganitas, dando lugar a nuevos fenómenos.

En particular, las estructuras epitaxiales ofrecen la posibilidad de controlar las tensiones y distorsiones estructurales, que se reproducen en forma coherente a lo largo de la película. Las tensiones modifican tanto los parámetros de red como el ángulo y longitud del enlace $Mn-O-Mn$, fundamentales en las interacciones magnéticas y de transporte.

1.2.1. Tensiones y deformaciones estructurales

Para obtener estructuras epitaxiales en películas delgadas se utilizan sustratos cuya estructura cristalina coincide con la de las manganitas y cuyo parámetro de red es similar a los parámetros de red pseudocúbicos de las manganitas (cuadro 1.1). Esto permite crecer estructuras coherentes y con una orientación preferencial.

Cuando el parámetro de red pseudocúbico del material masivo a_{ps} es distinto al del sustrato a_{sust} , la celda unidad del material se deforma a fin de mantener la coherencia estructural entre el sustrato y la película delgada. En este contexto se define el desajuste de los parámetros de red δ como $\delta = (a_{sust} - a_{ps})/a_{ps}$. Valores positivos de δ corresponden a tensiones *expansivas* de la celda unidad, donde la celda se elonga en el plano (001) y se comprime en la dirección [001], mientras que $\delta < 0$ corresponde a tensiones *compresivas*, en las que la celda se comprime en el plano y se elonga fuera del plano de la película. Ambos casos se muestran en forma esquemática en la figura 1.8. A su vez, las tensiones expansivas (compresivas) generan una disminución (aumento) del parámetro de red c en la dirección [001], con respecto al parámetro de red del material masivo. En esta tesis utilizamos sustratos monocristalinos de $SrTiO_3$ (*STO*), con estructura de perovskita cúbica y parámetro de red de $a_{STO} = 3,905 \text{ \AA}$.

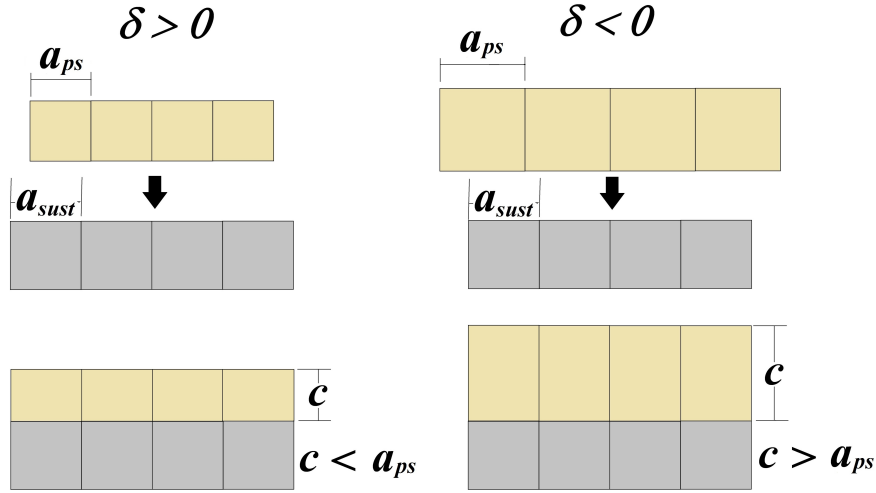


Figura 1.8: Deformación estructural de un material en el caso de tensiones expansivas ($\delta > 0$) y compresivas ($\delta < 0$).

Suponiendo que la manganita tiene una estructura pseudocúbica, la distorsión que induce el sustrato de *STO* cuando el crecimiento es epitaxial es de tipo tetragonal. En este contexto, se define la deformación de la estructura en la dirección [001], ϵ_{zz} , como $\epsilon_{zz} = (c - a_{ps})/a_{ps}$. Por otro lado, cuando el espesor de la película supera un valor umbral la influencia del sustrato deja de ser dominante y la estructura de las

celdas cercanas a la superficie relaja hacia la estructura del material en volumen. En el caso del sistema $STO/LS_{0,33}MO$, el espesor t en el cual comienza esta relajación se encuentra entre los 100 nm y los 150 nm. En la figura 1.9 se puede ver la evolución típica de los parámetros de red de la manganita $LS_{0,33}MO$, que muestra una única fase estructural hasta $t \sim 150$ nm con parámetros de red $c_{tens.}$ y $a_{tens.}$ y con un leve incremento del parámetro de red $c_{tens.}$ al aumentar el espesor. Para espesores mayores a ~ 150 nm la estructura cristalina de las capas cercanas a la superficie recupera la simetría romboédrica típica del material masivo, donde los parámetros de red $c_{rel.}$ y $a_{rel.}$ son distintos a los de las capas cercanas al sustrato, que mantienen la estructura tensionada [125, 216].

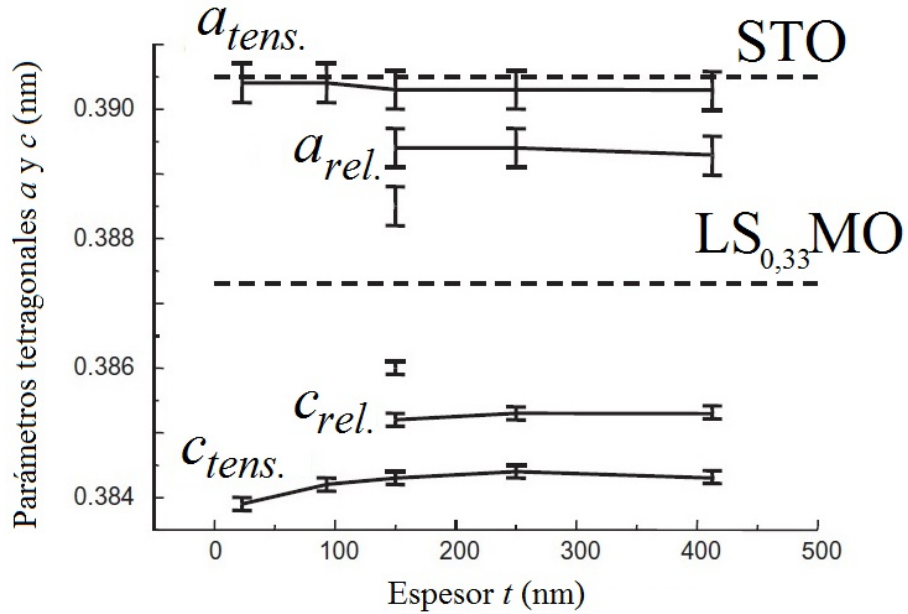


Figura 1.9: Evolución del parámetro de red perpendicular c y paralelo a al plano de la película, para la manganita $LS_{0,33}MO$ en función de su espesor. Con líneas discontinuas se indican los parámetros de red del STO y del $LS_{0,33}MO$ en volumen. [125].

1.2.2. Magnetismo y anisotropía magnética

Los ferromagnetos en ausencia de campos magnéticos externos se dividen en regiones denominadas dominios magnéticos, cuya magnetización es homogénea e igual al valor de saturación M_s . Los bordes que separan a los dominios entre sí se denominan paredes de dominio. Al aplicar un campo magnético H los dominios tienden a orientarse en la dirección del campo y el material adquiere una magnetización neta M . Se denomina campo de saturación H_s al campo magnético que hay que aplicar para que todos los dominios magnéticos sean paralelos al campo aplicado y la magnetización del material sea M_s .

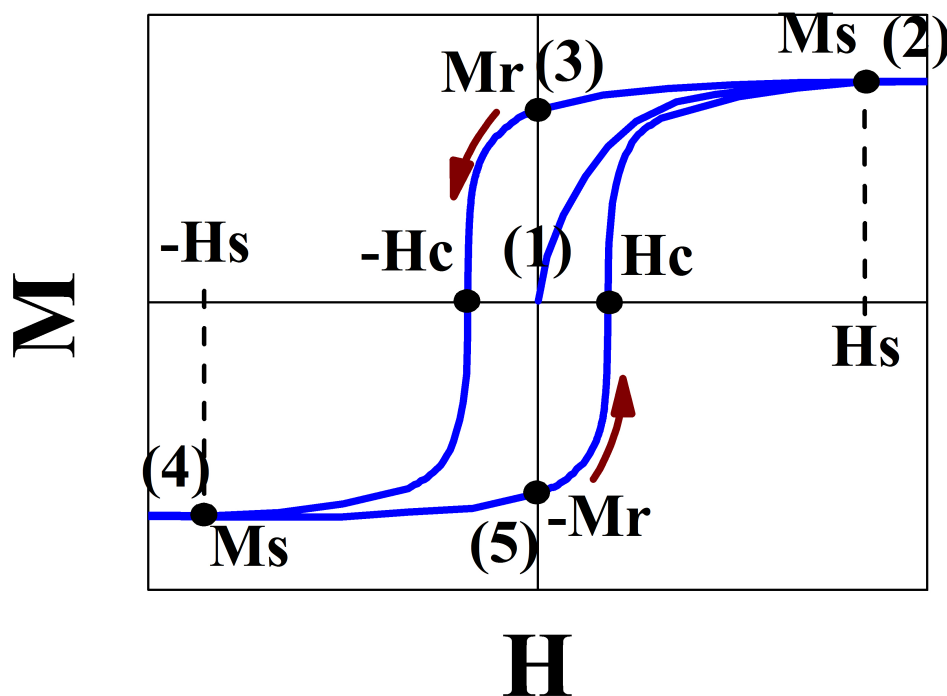


Figura 1.10: Ciclo M vs H de un material ferromagnético. Se indican la magnetización de saturación M_s , la magnetización remanente M_r , el campo coercitivo H_c y el campo de saturación H_s .

La magnetización no sólo depende del campo externo sino también de los estados

magnéticos previos del material. Para estudiar el proceso de magnetización se realizan barridos cíclicos de campo magnético M vs H , que en el caso de los materiales ferromagnéticos dan lugar a curvas de histéresis. La figura 1.10 muestra un ciclo de histeresis típico de un material ferromagnético, en el cual el material inicialmente demagnetizado en (1) se magnetiza hasta alcanzar el estado (2), donde $M = M_s$. Luego el campo disminuye hasta llegar al estado (3), donde el campo es nulo y el material adquiere una magnetización remanente M_r . Si se invierte la dirección del campo los dominios invierten su orientación hasta que $M = -M_s$ en (4). El campo para el cual se invierte la magnetización se denomina campo coercitivo H_c . El ciclo se completa invirtiendo nuevamente el campo, pasando por el estado (5), hasta alcanzar el estado (2).

La inversión de la magnetización se produce por desplazamiento de paredes de dominio y/o por rotación de los dominios. En base a los ciclos de histéresis se puede extraer información relativa al proceso de inversión de la magnetización.

Existen diversos factores que contribuyen a orientar la magnetización del material en direcciones determinadas. La preferencia del material a magnetizarse en alguna dirección se denomina anisotropía magnética y su origen puede ser intrínseco del material o impuesto por factores externos. Los ejes o planos en los cuales se orientan los dominios magnéticos en el estado demagnetizado se denominan ejes o planos fáciles. Para describir las contribuciones a la anisotropía en el proceso de inversión de la magnetización se utiliza el modelo de Stoner-Wohlfarth (S-W), que predice la forma de los ciclos a partir de la minimización de la energía libre de un monodominio. Si un material tiene una anisotropía uniaxial cuya constante de anisotropía es $k_u < 0$ y se aplica un campo magnético en un ángulo α con respecto a la dirección del eje fácil, la energía libre es:

$$E = -M_s H \cos(\theta - \alpha) + K_u \cos^2 \theta \quad (1.2)$$

donde θ es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil, según se muestra en la figura 1.11. En los ciclos de histéresis se mide el cociente M/M_s , donde M es la proyección de la magnetización en la dirección del campo, $M = M_s \cos(\theta - \alpha)$. En esta figura se pueden ver los ciclos de histéresis calculados para distintos ángulos α . Cuando $\alpha = 0^\circ$ el campo se aplica paralelo al eje fácil y la histéresis tiene forma

cuadrada, mientras que cuando $\alpha = 90^\circ$ la inversión es reversible y la $M_r = 0$.

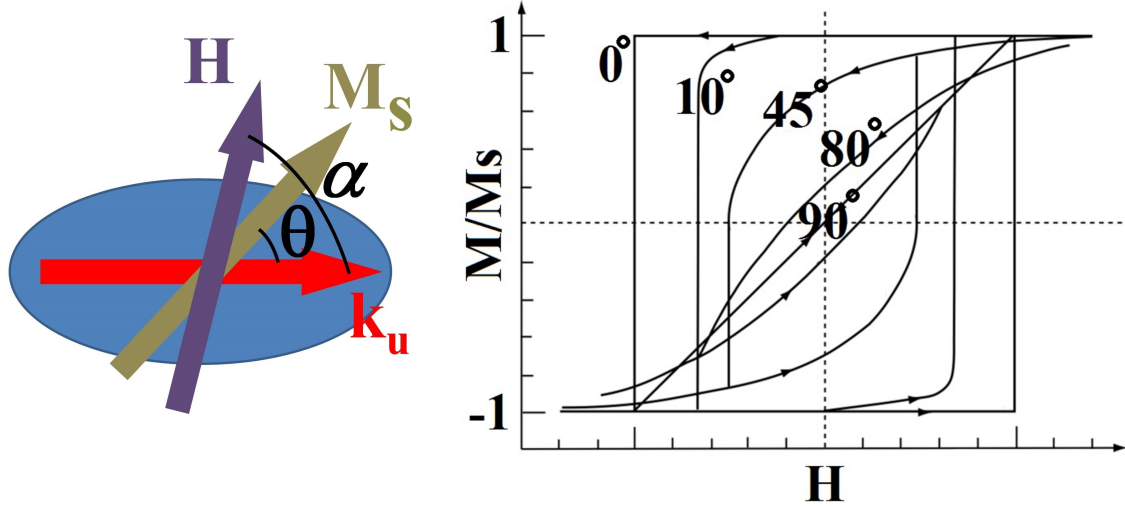


Figura 1.11: Modelo de Stoner-Wohlfarth. Ciclos de histéresis calculados para una anisotropía uniaxial, con el campo magnético aplicado en un ángulo α de 0° , 10° , 45° , 80° y 90° con respecto al eje de fácil magnetización.

A continuación se describen las principales contribuciones a la anisotropía magnética.

Anisotropía magnetocristalina

En este caso los ejes fáciles surgen del acoplamiento espin-orbita y su orientación depende de la simetría cristalina del material. A esta anisotropía se la denomina magneto-cristalina [45]. En el caso del $LS_{0.33}MO$, la estructura romboédrica genera un eje fácil en la dirección $[111]_{ps}$ del material masivo, según se esquematiza en la figura 1.1(b). Cuando la manganita se deposita sobre STO (001) en películas delgadas epitaxiales los parámetros de red a , b y c son paralelos a las direcciones $[100]$, $[010]$ y $[001]$ respectivamente. En este caso el material presenta una anisotropía biaxial, cuyos ejes fáciles se orientan en las direcciones $[110]$ y $[1-10]$ [77, 123, 174, 214]. La figura muestra los ciclos de histéresis del $LS_{0.33}MO//STO$ con el campo aplicado paralelo a un eje difícil $[100]$ y paralelo a un eje fácil $[110]$.

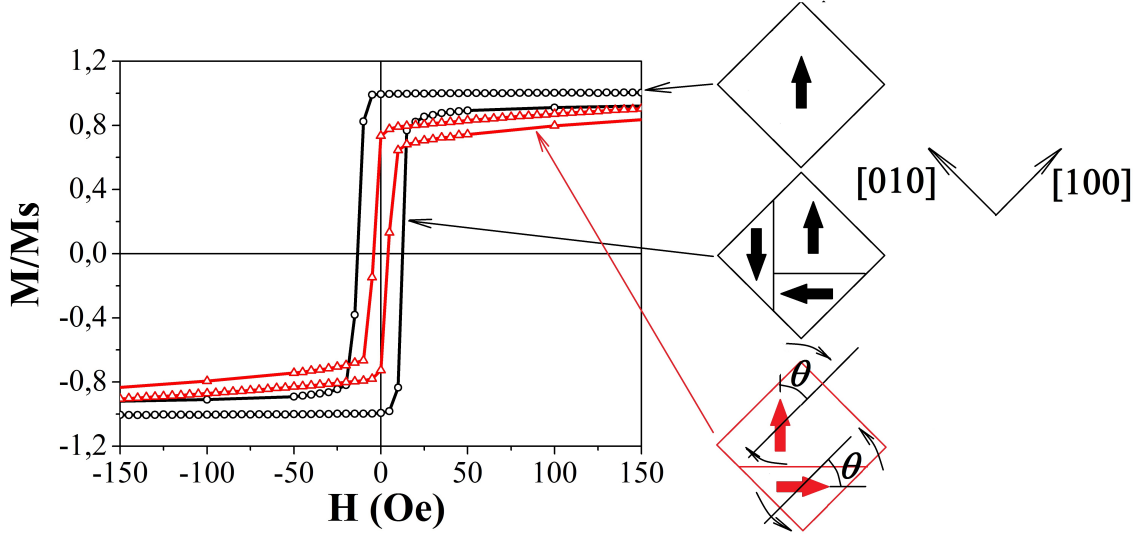


Figura 1.12: Ciclo M vs H de una película delgada de $LS_{0.33}MO$ depositada sobre STO (001), con el campo aplicado en la dirección (○) [110] y (△) [100]. Los esquemas muestran la configuración de los dominios magnéticos en cada etapa del proceso de inversión.

Cuando el campo es paralelo a un eje fácil, los dominios se orientan paralelos a este eje y la inversión de la magnetización ocurre por desplazamientos de paredes de dominio. Si el campo se orienta en un eje difícil la inversión se produce en dos etapas. A campos bajos la inversión se da por desplazamiento de paredes y a campos altos los dominios orientados en dirección paralela al eje fácil rotan hasta orientarse en la dirección del campo.

En el modelo de monodominio de S-W la contribución biaxial de constante $k_b < 0$ tiene un energía libre E_b de la forma,

$$E_b = k_b \cos^2 \theta \sin^2 \theta \quad (1.3)$$

Anisotropía de forma

La energía magnetostática producida por un cuerpo magnetizado induce una anisotropía magnética que depende de la forma del material. En términos de la magnetización M , la energía magnetostática se escribe como,

$$E_{ms} = -\frac{1}{2}\mathbf{H}_d \cdot \mathbf{M} \quad (1.4)$$

donde $\mathbf{H}_d$ es el campo demagnetizante. El campo demagnetizante surge por el campo dipolar del material magnetizado y por tanto es proporcional a la magnetización. La constante de proporcionalidad se denomina tensor demagnetizante $\bar{\bar{N}}_d$ y depende de la geometría del material. Si los tres ejes principales que definen la forma del material son $[100]$, $[010]$ y $[001]$, se cumple que $N_{[100]} + N_{[010]} + N_{[001]} = 4\pi$. Sabiendo que $\mathbf{H}_d = -\bar{\bar{N}}_d \cdot \mathbf{M}$, la energía libre se escribe como,

$$E_{ms} = \frac{1}{2}N_d M^2 \quad (cgs) \quad (1.5)$$

En el caso de películas delgadas, la anisotropía de forma tiende a orientar a la magnetización en el plano (001) de las muestras, siendo el campo demagnetizante en esa dirección $H_d = 4\pi M$. Asumiendo que la única contribución relevante a la anisotropía magnética es de forma, la energía libre en el modelo de S-W es,

$$E = -M_s H \cos(\theta - \alpha) + 2\pi M_s^2 \cos^2 \theta \quad (1.6)$$

Minimizando esta expresión se encuentra que el campo de saturación H_s en los ciclos de histéresis con el campo orientado en la dirección $[001]$ es $H_s = 4\pi M_s$.

Anisotropía inducida por tensiones

Las tensiones inducidas por el sustrato distorsionan al octaedro de oxígenos en las manganitas y esta deformación afecta a la anisotropía magnética. En general, cuando la distorsión del octaedro es de tipo expansivo en el plano (001), donde $c < a$, se induce una anisotropía en el plano (001). Si en cambio las tensiones son compresivas en el plano (001) y $c > a$ la anisotropía inducida tiende a orientar la magnetización en la dirección $[001]$, perpendicular al plano. Por ejemplo, en el caso del $LS_{0.33}MO//STO$ las tensiones expansivas inducen una anisotropía biaxial que tiende a orientar la magnetización en las direcciones $[110]$ y $[1-10]$, mientras que para el $LMO//STO$ la compresión del octaedro contribuye a orientar la magnetización en dirección perpendicular al plano (001). Esta contribución se denomina magnetostriictiva y la energía libre es,

$$E_t = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \sin^2 \zeta \quad (1.7)$$

donde λ_s es la magnetostricción de saturación, σ es la deformación elástica y ζ es el ángulo entre la magnetización y la dirección de la deformación [71].

Las tensiones en películas delgadas de manganitas no solo afectan a la anisotropía magnética, sino que también pueden modificar la temperatura de Curie T_c e incluso la magnetización de saturación. Millis [128] propuso la existencia de dos componentes principales a las tensiones que induce un sustrato, que tienen efectos opuestos sobre la T_c . Por un lado el término hidrostático que induce una tensión ε_b y tiende a incrementar la migración electrónica y reducir la interacción electrón-fonón, lo cual genera un incremento en el ancho de banda y por tanto en la T_c . Por otro lado la contribución biaxial de Jahn-Teller cuya tensión es ε_{J-T} e incrementa la diferencia de energía entre los niveles e_g del Mn , lo cual refuerza la localización electrónica e induce una disminución en T_c . La temperatura de Curie se puede expresar en términos de las potencias de ε_b y ε_{J-T} , que para el caso del $LS_{0,33}MO$ con simetría cúbica es,

$$T_c(\varepsilon_b, \varepsilon_{J-T}) = T_c(0, 0) \left(1 - \left[\frac{1}{T_c(0, 0)} \frac{dT_c}{d\varepsilon_b} \right] \varepsilon_b - \left[\frac{1}{2T_c(0, 0)} \frac{dT_c}{d\varepsilon_{J-T}} \right] \varepsilon_{J-T}^2 \right) \quad (1.8)$$

En general, las tensiones biaxiales expansivas tienden a disminuir la T_c , debido a la disminución de la movilidad electrónica en el plano de la película por el aumento de la longitud de enlace $Mn-O$ [88]. Sin embargo, existen otros factores que pueden modificar la T_c , como por ejemplo desorden magnético, migración de oxígeno en la interfaz con el sustrato o la presencia de vacancias de oxígeno.

Anisotropía de superficies e interfaces

Si bien la ruptura de simetría en superficie puede generar términos de anisotropía adicionales en la energía libre de una película, es la rugosidad de la superficie la que generalmente ejerce una influencia más importante. Dada la complejidad del modelado teórico de este tipo de contribuciones, aún para el caso más simple de rugo-

sidad periódica, suele plantearse un término de energía libre efectivo cuya expresión es

$$E_s = \frac{k_s}{t} \sin^2 \theta \quad (1.9)$$

donde t es el espesor de la película y la contribución favorece la orientación de la magnetización en la dirección $[001]$. Al aumentar el espesor de la película los efectos de superficie se vuelven despreciables y domina la contribución biaxial inducida por las tensiones.

La morfología de la superficie del sustrato introduce modificaciones en la anisotropía magnética. La superficie de los sustratos de *STO* utilizados en esta Tesis presentan una estructura de terrazas o *superficie vicinal*, que consta de superficies lisas separadas por escalones de unas pocas celdas unidad de altura. La orientación de los escalones puede o no coincidir con la orientación cristalográfica del sustrato y la periodicidad y altura de los mismos determina la calidad de la superficie. En sustratos de *STO* con una estructura de terrazas en su superficie (figura 1.13), la estructura de la manganita puede reproducir esa morfología e inducir una anisotropía uniaxial en dirección paralela a las terrazas [148, 181, 214].

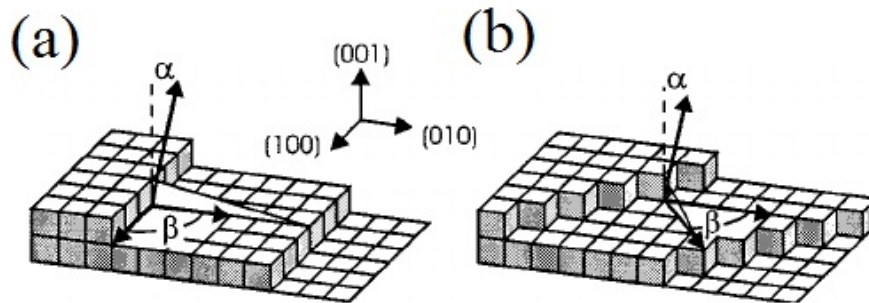


Figura 1.13: Representación esquemática de la morfología de una superficie con terrazas, donde cada cuadrado representa una celda unidad. En (a) y en (b) los escalones se orientan paralelos a los ejes cristalográficos $[100]$ y $[110]$ respectivamente.

1.2.3. Transporte eléctrico

Las películas delgadas epitaxiales de manganitas tienen valores de resistividad menores a los que se observan en películas policristalinas. Más aún, la resistividad disminuye a medida que el tamaño de grano aumenta debido a efectos de dispersión de los electrones de conducción en los bordes de grano [70] (figura 1.14).

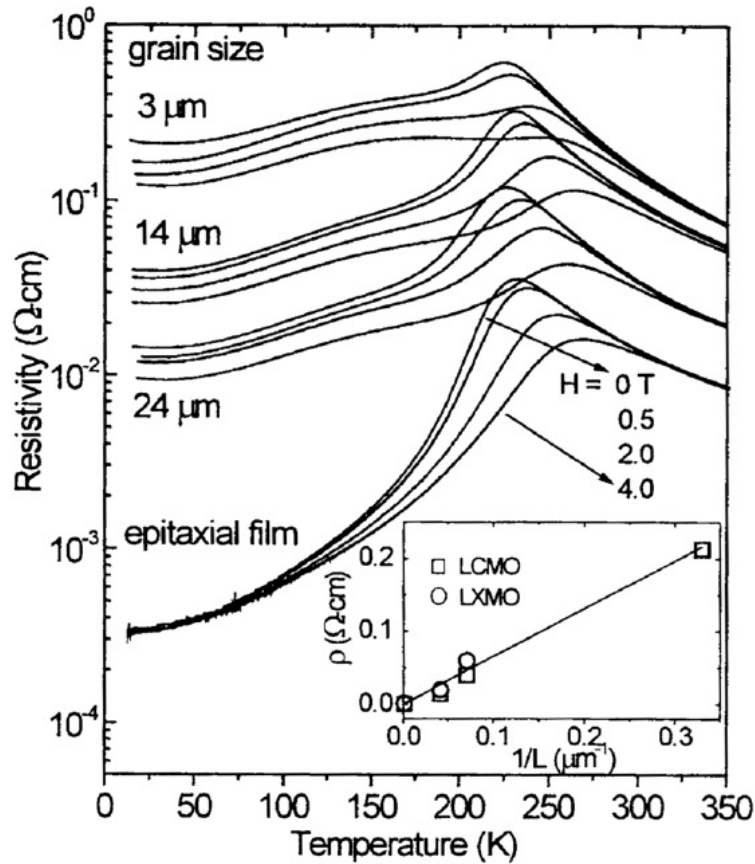


Figura 1.14: Resistividad en función de temperatura para películas delgadas de $LC_{0.33}MO$ policristalinas con distinto tamaño de grano y epitaxiales. Las curvas fueron medidas bajo distintos campos magnéticos. El gráfico insertado muestra la dependencia de la resistividad con el tamaño de grano [70].

Estos fenómenos están ausentes en estructuras epitaxiales, que muestran altos valores de magnetoresistencia colosal y alta conductividad, lo cual los hace idóneos

para su uso en dispositivos espintrónicos.

1.2.4. Efectos de tensiones en la estructura electrónica

Hemos mencionado en la pag. 17 que las tensiones inducidas por el sustrato distorsionan al octaedro de oxígenos y modifican la estructura electrónica en el nivel 3d del Mn . En películas delgadas epitaxiales de manganitas crecidas sobre STO (001), el electrón que se encuentra en el nivel e_g del ion Mn^{3+} puede ocupar el orbital $3z^2 - r^2$ o $x^2 - y^2$ dependiendo de la distorsión tetragonal de la celda unidad. Una distorsión de tipo compresiva, en la cual $c > a$, favorece la preferencia de ocupación del orbital axial $3z^2 - r^2$, mientras que una expansión de la celda en el plano (001) favorece la ocupación del orbital $x^2 - y^2$ (figura 1.15).

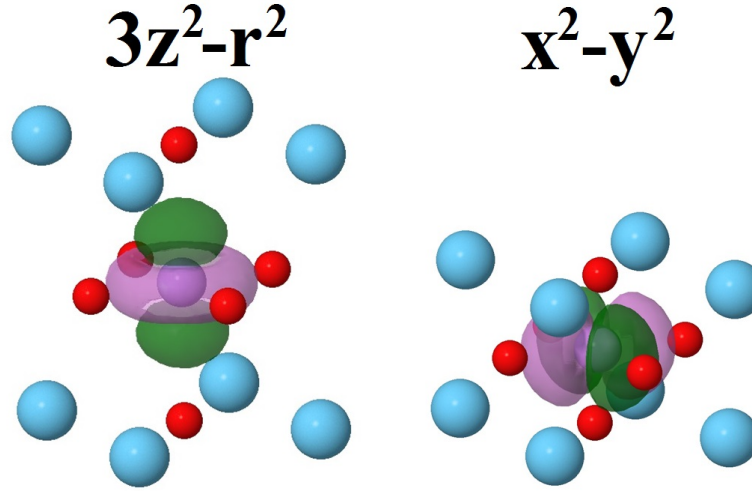


Figura 1.15: Preferencia de ocupación orbital $3z^2 - r^2$ o $x^2 - y^2$.

Teniendo en cuenta que el magnetismo está fuertemente ligado a la ocupación orbital, se ha estudiado su influencia sobre la polarización de espín del material. La anisotropía en la ocupación de los orbitales $3d$ induce correlaciones electrónicas en una dirección determinada, que a su vez genera una transferencia electrónica anisotrópica, en desmedro del mecanismo de doble intercambio. Dependiendo del tipo de asimetría orbital pueden aparecer distintos tipos de órdenes magnéticos [57, 89, 195]. La ocupación de los orbitales $3z^2 - r^2$ favorece un ordenamiento antiferromagnético de tipo

C, con planos ferromagnéticos en la dirección (110) (figura 1.16(a)).

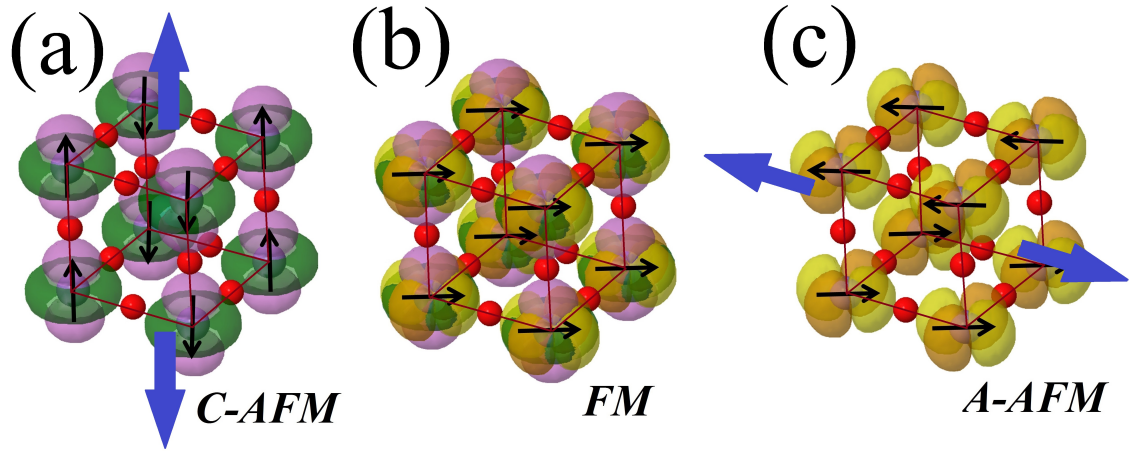


Figura 1.16: Esquemas de las fases FM, A-AFM y C-AFM, donde las flechas sobre los átomos de Mn indican la dirección de los espines en cada ion Mn . Los orbitales que se muestran en cada caso se encuentran ocupados. Las flechas azules indican la dirección de la deformación de la celda, compresiva para el C-AFM, expansiva para el A-AFM y cúbica para el FM.

Por otro lado, la ocupación del orbital $x^2 - y^2$ induce un ordenamiento de tipo A (planos ferromagnéticos en (001)) [182]. Para una simetría cúbica los orbitales e_g están degenerados, lo cual favorece al ferromagnetismo de doble intercambio.

1.2.5. Efectos de inhomogeneidades químicas

Gran parte del interés en este tipo de sistemas radica en la sensibilidad de las propiedades magnéticas y de transporte a variaciones locales en la composición química del material. El dopaje con Sr incrementa la posibilidad de observar efectos de desorden estructural y coexistencia de fases magnéticas, debido a una distribución espacial inhomogénea del ion divalente. Además, las manganitas tienden a formar vacancias de oxígeno o catiónicas en su estructura, modificando la composición química del material.

Es sabido que la estequiometría de estos materiales es muy sensible a las condiciones de crecimiento y en particular, al contenido de oxígeno en la cámara de ablación láser. Cuando el crecimiento de la manganita se realiza en atmósfera rica en oxígeno, la celda de perovskita no puede acomodar iones de oxígeno en posiciones intersticiales y debería compensar el exceso de oxígeno con la creación de vacancias catiónicas [187]. El desbalance de carga se compensaría a través de la formación de Mn^{4+} , lo cual modifica el cociente Mn^{3+}/Mn^{4+} que determina el ferromagnetismo el doble intercambio de carácter metálico, típico en materiales dopados [7, 98, 139]. Sin embargo, en el caso del *LMO* esta explicación se contradice con evidencia tanto teórica [76] como experimental [38, 122] que muestra el carácter aislante de las películas delgadas. Para salvar esta contradicción se han propuesto distintos modelos que se basan en inhomogeneidades estequiométricas, como por ejemplo la modificación del cociente $La:Mn$ [121] o la interacción de doble intercambio a través de enlaces tipo $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{2+}$ [64, 140, 145]. Desde el punto de vista del transporte eléctrico, el desorden químico determina la distribución espacial de los caminos de conducción $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$ y el carácter aislante en películas delgadas se suele atribuir a la ausencia de efectos de percolación electrónica [80, 220].

1.3. Efectos de interfaces en películas delgadas de manganitas

Junto con las deformaciones estructurales inducidas por el sustrato y los efectos de desorden químico, existen fenómenos inherentes a las interfaces que dependen de la estructura electrónica de los materiales en contacto e influyen en sus propiedades magnéticas y de transporte. Uno de los fenómenos más comunes es la interdifusión química de distintos iones a través de la interfaz, que puede modificar la composición local de los compuestos. También es común observar fenómenos de transferencia de carga debido al fenómeno de catástrofe polar, que modifica la valencia local de los iones cerca de las interfaces. Además, en algunos sistemas se ha observado la estrecha relación que hay entre las distorsiones locales en el octaedro de oxígenos cerca de las interfaces y el magnetismo de las manganitas. Dado que las interfaces afectan sensiblemente a las propiedades de dispositivos que funcionan con corriente polarizada

en espín, el estudio de estos fenómenos es fundamental para diseñar sistemas que optimicen su funcionamiento.

Interfaces $STO/LS_{0,33}MO$

Las propiedades magnéticas y de transporte del $LS_{0,33}MO$ se ven fuertemente afectadas cuando el espesor de la manganita disminuye por debajo de un espesor crítico t_c . Se observa que la polarización de espín disminuye considerablemente y el material se vuelve aislante. El valor del espesor crítico depende de parámetros extrínsecos al material como las tensiones inducidas por el sustrato [51, 112], la presencia de otras capas en la superficie de la manganita [112], fenómenos de interdifusión [101], presencia de vacancias de oxígeno e incluso de los parámetros de crecimiento [101]. Minimizando el contenido de vacancias de oxígeno y disminuyendo las tensiones mediante el uso de capas *buffer* se ha logrado disminuir la t_c para la existencia del orden ferromagnético hasta 3 c.u. Si bien en un principio se propuso la existencia de una “capa muerta” donde las propiedades magnéticas se ven modificadas con respecto al resto de la película [21, 177], en los últimos años se han elaborado modelos más complejos para interpretar la física de interfaces. También se han observado fenómenos de transferencia de carga a través de las interfaces, que modifican localmente la valencia del Mn y también la del Ti en el STO , que en algunos casos adquiere un momento magnético antiparalelo al del Mn [58, 134, 147].

Si bien la configuración orbital está relacionada principalmente con el tipo de tensiones estructurales, existe una contribución adicional a la asimetría orbital, que se puede controlar seleccionando el plano atómico superficial de la manganita (MnO_2 o $(La, Sr)O$) [150]. La ausencia del oxígeno apical en la terminación MnO_2 favorece la ocupación orbital fuera del plano. Debido a esta contribución, la preferencia de ocupación orbital en la superficie del $LS_{0,33}MO$ es del tipo $3z^2 - r^2$, a pesar de que la celda se encuentra expandida por el sustrato de STO [199]. Recientemente, X. Li et al. [111] han logrado vincular la supresión de las propiedades magnéticas con la rotación del octaedro de oxígenos (OOR) en la interfaz con el STO . Se ha encontrado una región en la interfaz donde existe una variación significativa en la OOR, que tiende a compensar el desajuste de 10° entre los octaedros del $LS_{0,33}MO$ y del STO . Esta región se extiende 7 c.u. en el $LS_{0,33}MO$ y 4 c.u. en el STO . En

vista de estos resultados, consideran que la supresión del OOR en el $LS_{0,33}MO$ es un factor central para explicar el deterioro de las propiedades magnéticas, que además da origen a la asimetría de ocupación orbital fuera del plano.

Interfaces STO/LMO

La perovskita de fórmula $LaMnO_3$ orientada en dirección (001) tiene una estructura polar, ya que alterna planos cargados $(LaO)^{+1}$ y $(MnO_2)^{-1}$. Por otro lado, los planos cristalinos del sustrato de STO ($(SrO)^0$ y $(TiO_2)^0$) son neutros y dan lugar al fenómeno de catástrofe polar en interfaces STO/LMO , en el cual el potencial electrostático diverge según se esquematiza en la figura 1.17.

X. Renshaw Wang et al. [213] han estudiado el magnetismo en sistemas de STO/LMO mediante una sonda SQUID y han encontrado un espesor crítico (6 c.u.) por encima del cual el LMO comienza a mostrar características ferromagnéticas. El campo eléctrico interno que se genera por los planos cargados en el LMO modifica la estructura de bandas en la manganita como se muestra en la figura 1.18(a) hasta que el electrón en la banda de valencia BV puede saltar hacia la banda de conducción BC . Esto da origen a fenómenos de transferencia de carga ($0,5e^-/c.u.$) desde el LMO hacia la interfaz, a fin de eliminar la discontinuidad polar.

El *gap* del LMO ($\sim 1,3$ eV) es menor al del STO ($\sim 3,2$ eV) y por ende la migración de carga es intrínseca al LMO y no modifica la valencia del STO . La migración de carga dopa a la región interfacial con electrones y a la superficie con huecos y da origen a una fase ferromagnética-aislante en la manganita, cuya anisotropía magnética se orienta en el plano. El espesor para el cual aparece ferromagnetismo depende del número de celdas en la interfaz donde se distribuya la carga. En la figura 1.18(b) se muestra una estimación del dopaje por átomo de Mn cuando la carga se proyecta sobre una única celda (curva negra) o sobre dos celdas unidad (curva roja). En el último caso, el diagrama de fases en volumen predice una transición desde una fase AFM-Aislante hacia una FM-Aislante cuando el espesor del LMO excede las 6 c.u., en concordancia con los resultados. Además, si se compara el magnetismo de una película de 12 c.u. de LMO con el de una película del mismo espesor de $Ca^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$, cuyos planos atómicos no son polares, se verifica la ausencia de momento magnético en el $CaMnO_3$ (CMO), como se observa en las

figuras 1.18(c) y (d).

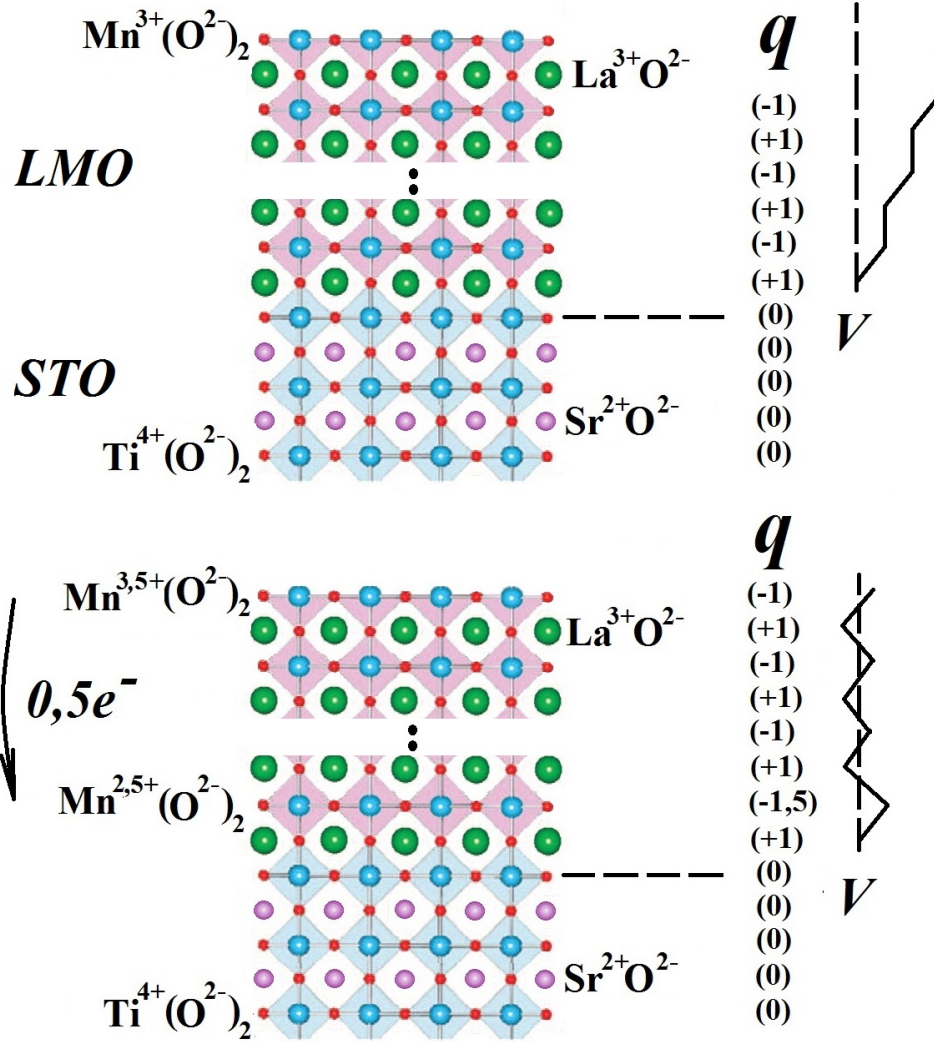


Figura 1.17: Planos atómicos en la interfaz LMO/STO , con terminación TiO_2 del sustrato. Se indican las las cargas de cada plano y el potencial electrostático (a) sin y (b) con la trasferencia de $0,5e^-$ desde la superficie de la manganita hacia la interfaz.

Recientemente ha sido posible disminuir el espesor crítico para la existencia de ferromagnetismo a 2 c.u. en sistemas $STO/LMO/STO$, donde se ha depositando una capa de 8 c.u. de STO sobre la superficie de la manganita [146]. La presencia de esta capa compensa la ausencia del oxígeno apical en la superficie libre del LMO , re-

forzando la ocupación orbital en el plano y la interacción ferromagnética intraplano. Analizando el corrimiento de los picos de absorción en experimentos de absorción de rayos X, los autores no observan cambios en la valencia del Mn al comparar los sistemas $STO/LMO(2 \text{ c.u.})$ y $STO/LMO(2 \text{ c.u.})/STO$. Esto no descarta que pueda haber modificaciones en la valencia del Mn que no se puedan resolver mediante este experimento.

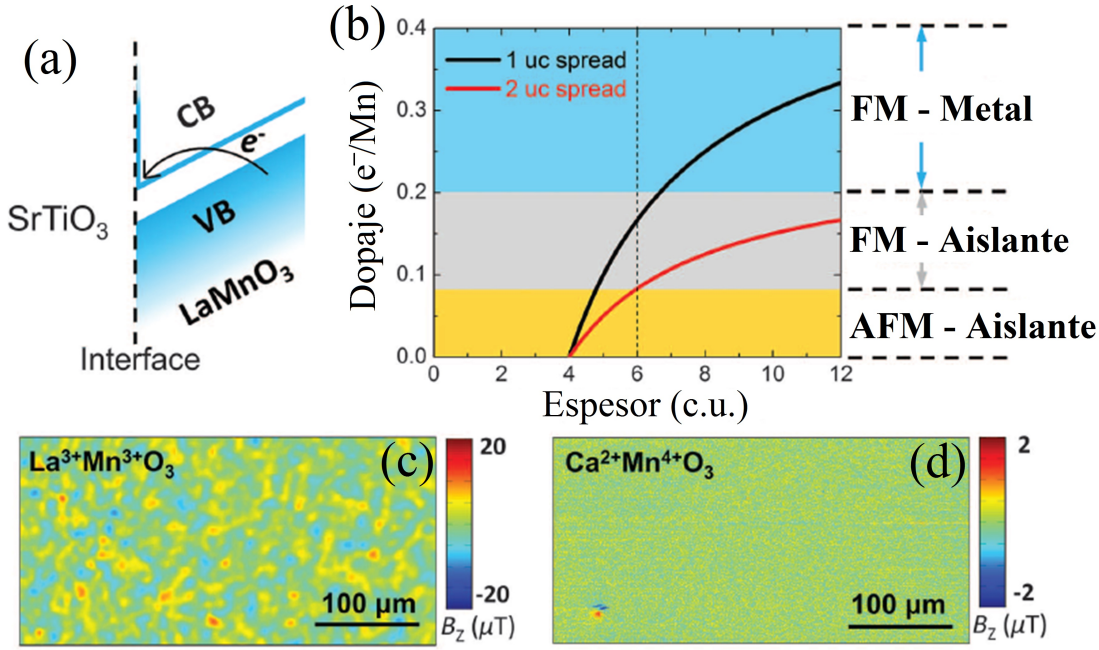


Figura 1.18: (a) Esquema del diagrama de bandas del LMO crecidos sobre STO (001). (b) Cantidad de carga que se transfiere desde la superficie de la película hacia la interfaz en función del espesor de la película. Los tres regímenes de dopaje ferromagnético-metálico (FM-Metal), ferromagnético-aislante (FM-Aislante) y antiferromagnético-aislante (AFM-Aislante) corresponden a las fases estables del compuesto de LMO en volumen. (c) y (d) Medida de SQUID de una película de 12 c.u. de LMO y CMO respectivamente.

Recientemente se ha demostrado la estrecha relación que existe entre las distorsiones locales de los octaedros de oxígenos cerca de las interfaces en superredes epitaxiales $LMO(N \text{ c.u.})/STO(N \text{ c.u.})$ y el ferromagnetismo de la manganita (figura 1.19). El momento magnético máximo se obtiene para $N = 6$, que corresponde

a un máximo en el ángulo de enlace $Mn - O - Mn$ y un mínimo en la longitud de enlace $Mn - O$ en el plano (001).

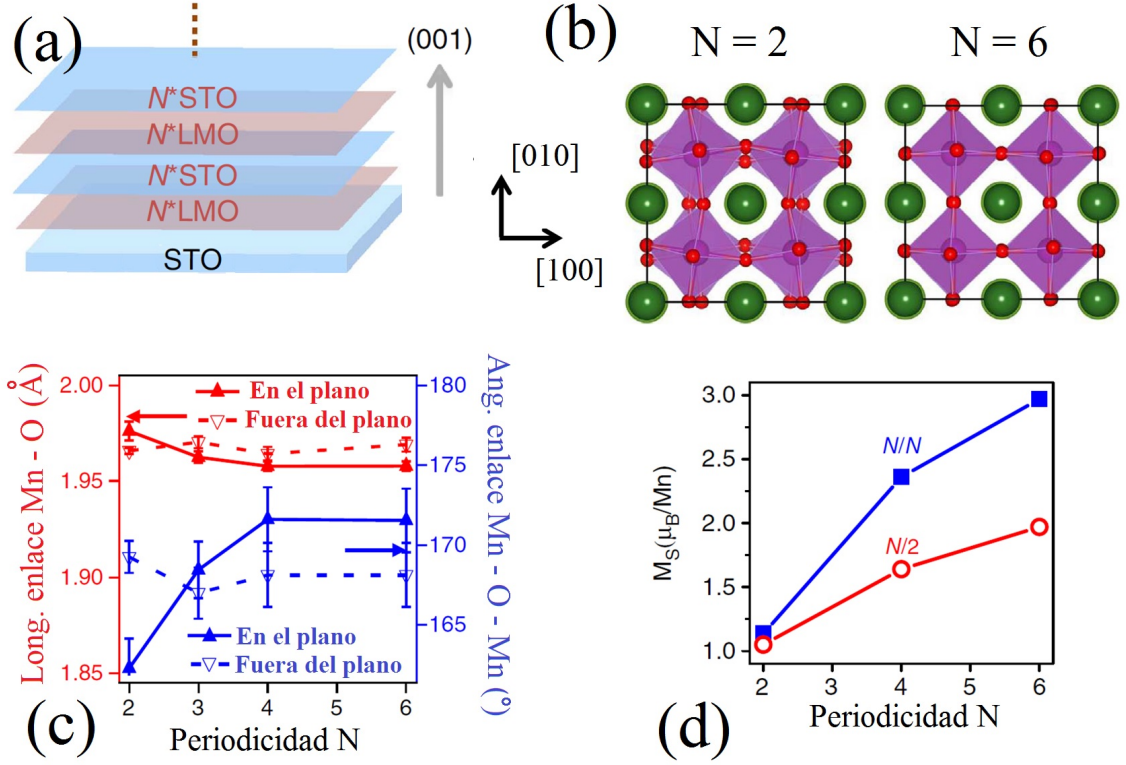


Figura 1.19: (a) Superred $LMO(N \text{ c.u.})/STO(N \text{ c.u.})$ en [001]. (b) Plano (001) del octaedro de oxígenos con $N = 2$ y $N = 6$. (c) Longitud de enlace $Mn - O$ y ángulo de enlace $Mn - O - Mn$ en función de la periodicidad N . (d) Magnetización de saturación M_s en función de la periodicidad N , para la superred (azul) $LMO(N \text{ c.u.})/STO(N \text{ c.u.})$ y (rojo) $LMO(N \text{ c.u.})/STO(N/2 \text{ c.u.})$.

Esto muestra la correlación directa entre la distorsiones estructurales y el ferromagnetismo, donde el momento magnético máximo coincide con la rotación mínima del octaedro de oxígenos [225].

Si comparamos las interfaces STO/LMO y $STO/LS_{0.33}MO$, la estructura polar se mantiene en este último caso. Sin embargo, el modelo electrostático no es aplicable para el $LS_{0.33}MO$ debido al carácter metálico de la manganita [134]. En consecuencia, la magnitud de la carga interfacial puede ser distinta de la predicha por el modelo de

catástrofe polar debido a que el modelo iónico no es válido para describir el potencial electrostático. Si bien la transferencia de carga es menor a la esperable según el modelo polar, la migración de electrones hacia el *STO* alcanza a modificar la valencia de ~ 2 c.u. del $LS_{0,33}MO$ cerca de la interfaz y afecta sus propiedades magnéticas locales. A su vez, el ion Ti^{4+} tiene su nivel e_g desocupado y por ende es propenso a actuar como aceptor de electrones. La transferencia de carga por la disrupción en la valencia genera una capa de $LS_{0,33}MO$ dopada con exceso de huecos, que da origen a fases antiferromagnéticas [89, 90].

Interfaces *STO/LS_xMO* con $0 < x \leq 0,1$

En el cuadro 1.1 se ha mostrado que el desajuste de los parámetros de red entre el LS_xMO y el *STO* puede ser positivo o negativo dependiendo del dopaje con *Sr*, donde $|\delta| < 0,4\%$. Las propiedades magnéticas en películas delgadas de *STO/LS_xMO* son muy sensibles a los parámetros de crecimiento y en particular, a los tratamientos de recocido posteriores al crecimiento. El parámetro de red c en películas delgadas de $LS_{0,1}MO$ puede pasar de ser mayor al del sustrato a ser menor, realizando un recocido en atmósfera de oxígeno posterior al crecimiento, como se muestra en la figura 1.20. Además, se ha visto que el parámetro de red c disminuye a medida que el espesor de la película es menor y este efecto se reproduce tanto para distorsiones con $c < a$ o con $c > a$. Los autores relacionan esta evolución del parámetro de red c cerca de la interfaz con la migración de oxígeno desde el sustrato hacia la manganita, que disminuye el volumen de la celda unidad al incrementar la concentración local de Mn^{4+} [210, 211]. La inhomogeneidad se evidencia mediante imágenes de microscopía de transmisión en campo claro, que muestran una mayor concentración de vacancias de oxígeno cerca de la superficie de la manganita que en las interfaces. Si bien muchos autores observan esta disminución en el parámetro de red c creca de la interfaz, los efectos en el magnetismo pueden ser muy distintos al comparar distintas series de muestras. Por ejemplo, mientras C. Wang et al. [211] observan una disminución en el momento magnético para espesores más finos, X. J. Chen et al. [35] reportan un incremento en la magnetización y una disminución de la resistividad al disminuir el espesor.

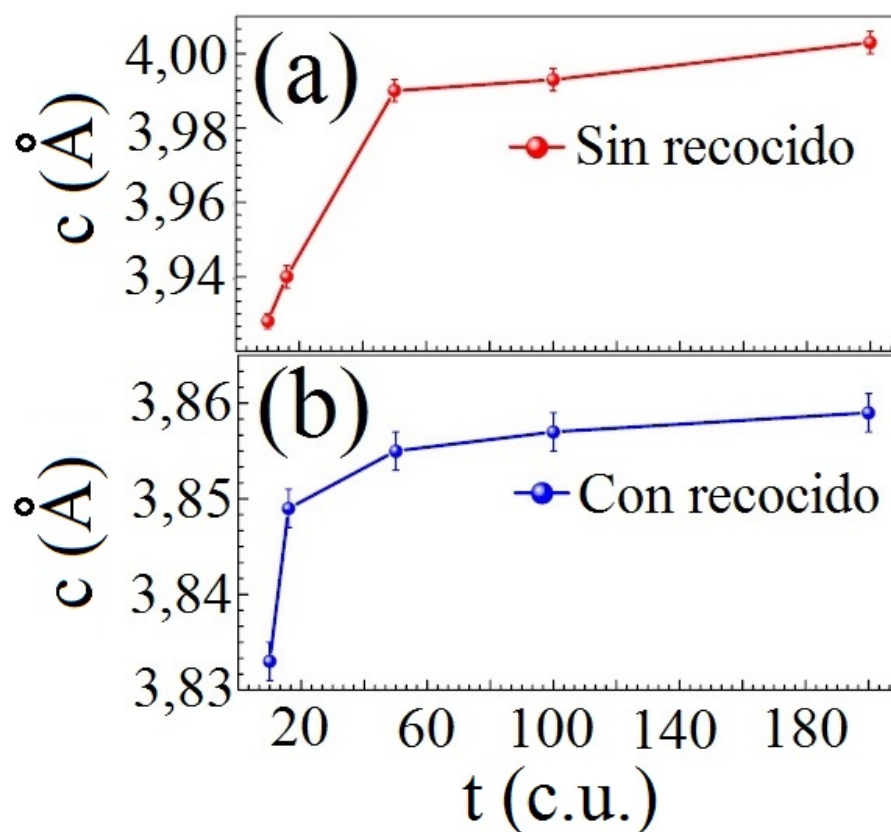


Figura 1.20: Dependencia con el espesor del parámetro de red fuera del plano c de películas delgadas de $STO/LS_{0.1}MO$, (a) sin recocido posterior al depósito y (b) con un recocido en atmósfera de oxígeno durante 4 horas a 900°C [211].

En vista de estos resultados, es evidente que los estudios de las manganitas en interfaces deben incluir una caracterización estructural y de composición química, ocupación orbital, transporte eléctrico y magnetismo local, no sólo por la fuerte correlación entre estos factores sino también por su sensibilidad a las condiciones de crecimiento. Actualmente estos estudios se pueden realizar en grandes instalaciones mediante técnicas de radiación synchrotron, complementadas con microscopías y espectroscopías de sonda local.

Interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ con $0 \leq x \leq 1$

Hemos visto que la reconstrucción electrónica y orbital en las interfaces STO/LS_xMO influye en la polarización de espín local de la manganita. En particular, se han hecho grandes esfuerzos en los últimos años para incrementar la polarización de espín en interfaces del tipo $STO/LS_{0,33}MO$, debido a las fuertes implicancias en la funcionalidad de futuros dispositivos espintrónicos. Para evitar la reconstrucción de carga en la interfaz, H. Yamada et al. [220] han propuesto la utilización de $LaAlO_3$ (LAO) como barrera aislante en reemplazo de STO . Este material elimina la discontinuidad polar y evita la transferencia de carga hacia la interfaz. Esto se refleja en un incremento del magnetismo interfacial en comparación con la interfaz $STO/LS_{0,33}MO$, según se muestra en la figura 1.21.

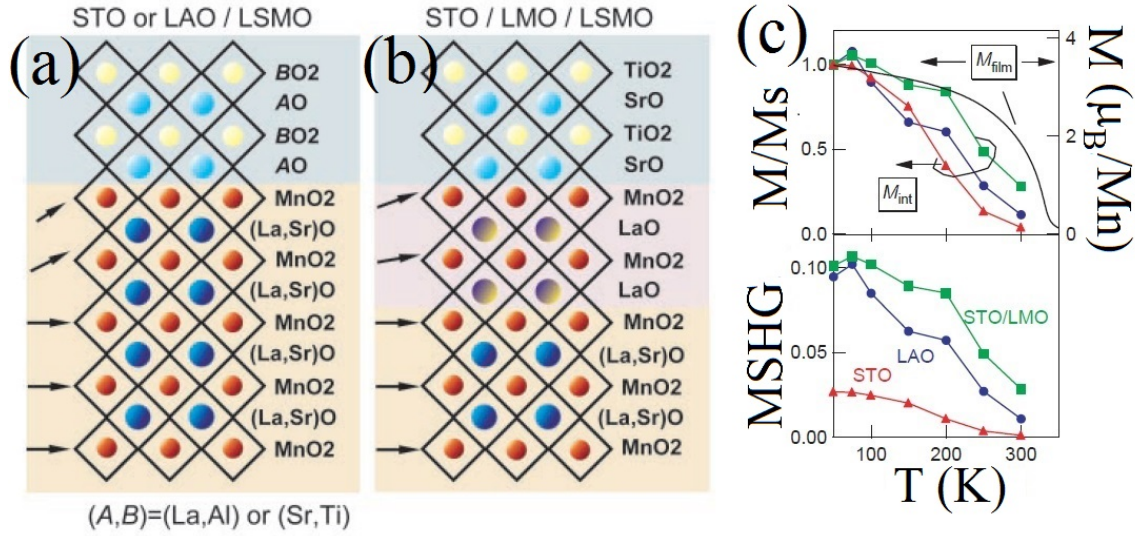


Figura 1.21: Esquema de los planos atómicos en interfaces (a) $STO(LAO)/LS_{0,33}MO$ y (b) $STO/LMO(2\text{ c.u.})/LS_{0,33}MO$, respectivamente. (c) Magnetización en función de temperatura en distintas interfaces, medidas por magnetometría Kerr no lineal (MSHG).

Motivados por su compatibilidad química y estructural con el $LS_{0,33}MO$, también han propuesto la utilización de LMO como intercapa entre el STO y el $LS_{0,33}MO$. El LMO en la estructura modificada $LS_{0,33}MO/LMO(\sim 2\text{ c.u.})/STO$ actúa como

donor de electrones y compensa el exceso de huecos que aparecen en el $LS_{0,33}MO$. Esto produce un incremento de la polarización de espín, que es aún mayor al observado para la interfaz $LSMO/LAO$, como se muestra en la figura 1.21(c). Las flechas al costado de cada estructura en la figura 1.21(a) indican posibles configuraciones de los momentos magnéticos en la manganita, que en el caso de la interfaz $LSMO/LMO/STO$ tienden a orientarse paralelos a la interfaz.

1.4. Acoplamiento magnético en tricapas

Las junturas túnel magnéticas se basan en heteroestructuras del tipo $FM(1)/barrera/FM(2)$, donde FM son capas ferromagnéticas y metálicas, mientras que la barrera presenta características aislantes. Existen distintos mecanismos de acoplamiento magnético entre las capas ferromagnéticas que influyen en el proceso de inversión de la magnetización. Estos mecanismos dependen de la magnetización de los electrodos, de la rugosidad de las interfaces FM/barrera y de las propiedades magnéticas y de transporte de la barrera. Por otro lado, si se utilizan manganitas de bajo dopaje LS_xMO como barreras hay que considerar que el acoplamiento entre los electrodos se puede ver afectado de las propiedades magnéticas y de transporte de la barrera. Aquí describimos los mecanismos más relevantes de acoplamiento magnético entre dos electrodos ferromagnéticos separados por una barrera.

Acoplamiento directo

Cuando dos materiales ferromagnéticos se encuentran en contacto directo, el acoplamiento de intercambio entre los momentos magnéticos a ambos lados de la interfaz orienta a la magnetización de los materiales en forma paralela. Si se realiza un ciclo de histéresis con un campo magnético externo, ambos materiales invierten su magnetización simultáneamente. En este caso se dice que los materiales están acoplados ferromagnéticamente. En tricapas separadas por una barrera no magnética, este tipo de acoplamiento puede ocurrir si la rugosidad de la barrera es mayor a su espesor o si la barrera tiene defectos. En esos casos puede haber zonas de la muestra donde haya un contacto directo entre los electrodos. A este tipo de defectos se los denomina *pinholes*. Entre otros factores, la optimización del proceso de crecimiento

de películas delgadas busca minimizar la densidad de *pinholes* en la barrera.

Acoplamiento RKKY

En este caso se considera una tricama donde la barrera metálica y no magnética de espesor t separa dos electrodos ferromagnéticos. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [28, 95, 160] mostraron que existe un acoplamiento magnético indirecto entre los electrodos ferromagnéticos mediado por electrones de conducción. Los electrones en uno de los materiales magnéticos se polarizan al interactuar con los momentos magnéticos locales. Luego, los electrones polarizados en espín se propagan a través de la barrera metálica e interactúan con el otro ferromagneto. El signo de la constante de acople de intercambio indirecto J oscila con el espesor t entre valores positivos, que tienden a orientar la magnetización de los electrodos en forma paralela, a valores negativos, que favorece la orientación antiparalela. Este tipo de acoplamiento es muy importante para los dispositivos basados en el fenómeno de magnetoresistencia gigante [154, 193], fundamental en el diseño de memorias magnéticas y cabezales de lectura.

Acoplamiento dipolar

Este tipo de acoplamiento se debe al campo dipolar que genera un material ferromagnético al ser magnetizado. En los sistemas $FM(1)/barrera/FM(2)$ el campo dipolar de origen magnetostático generado por el $FM1$ tiende a orientar la magnetización del otro ferromagneto en forma antiparalela, como se muestra en la figura 1.22.



Figura 1.22: Acople dipolar entre electrodos ferromagnéticos.

Este tipo de acoplamiento es de tipo antiferromagnético, no depende de las

propiedades de transporte de la barrera y disminuye como $1/t^3$, al igual que el campo de un dipolo.

Si las interfaces FM/barrera son rugosas, existe otro tipo de acople dipolar propuesto por L. Néel en 1962 [136] entre capas ferromagnéticas adyacentes y separadas por un material no magnético y aislante, debido a la formación de dipolos magnéticos en la interface. Consideremos la interacción magnetostática entre dos capas ferromagnéticas, una libre y otra anclada, cuyas magnetizaciones de saturación son M_F y M_P respectivamente. El modelo original postula un espesor infinito para las capas magnéticas, mientras que el espaciador no magnético tiene espesor t . Si la interface presenta un perfil ondulatorio de amplitud h y longitud de onda Λ y si t_P es el espesor de la capa anclada como se esquematiza en la figura 1.23), el campo inducido en la capa libre de espesor t_F es:

$$H_0 = \frac{\pi^2 h^2 M_P}{\sqrt{2} \Lambda t_F} \left(1 - \exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{2}t_F}{\Lambda}\right) \right) \left(1 - \exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{2}t_P}{\Lambda}\right) \right) \exp\left(\frac{-2\pi\sqrt{2}t}{\Lambda}\right) \quad (1.10)$$

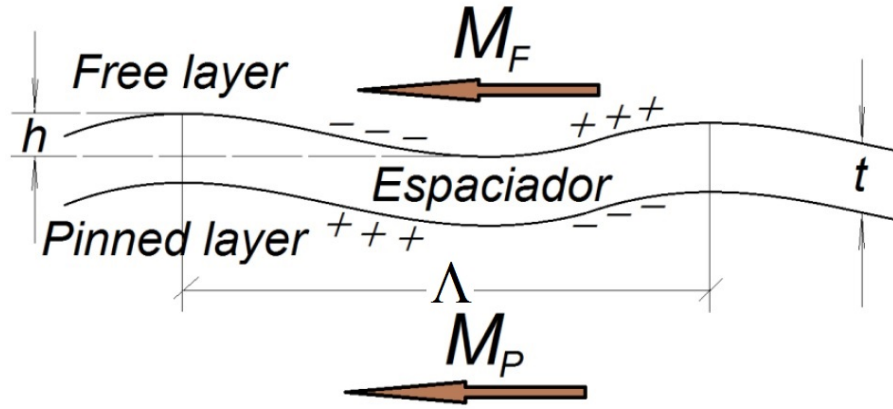


Figura 1.23: Acoplamiento dipolar en base al modelo de Néel.

Acoplamiento a través de una barrera aislante

Si la barrera que separa a los electrodos ferromagnéticos es aislante, aparece un acople magnético indirecto que depende de la transferencia de electrones polarizados

en espín por efecto túnel a través de la barrera. En el modelo de Slonczewski [170] los electrones polarizados en espín que atraviezan la barrera aislante ejercen un torque sobre los momentos magnéticos del electrodo ferromagnético opuesto y el signo de este acoplamiento depende de la probabilidad de inversión del espín al atravesar la barrera aislante. Si se consideran electrones libres en ambos electrodos y se describe a los ferromagnetos por el modelo de dos bandas, el acoplamiento J a través de una barrera de potencial de energía $u = E_F - U$ y espesor t es,

$$J = \frac{(U - E_F)}{8\pi^2 t^2} \frac{8k^3(k^2 - k_\uparrow k_\downarrow)(k_\uparrow - k_\downarrow)^2(k_\uparrow + k_\downarrow)}{(k^2 + k_\uparrow^2)^2(k^2 + k_\downarrow^2)^2} \exp(-2kt) \quad (1.11)$$

donde $k_\uparrow$ y $k_\downarrow$ son los vectores de onda de los electrones con espín *up* y *down* y k es el vector de onda en la barrera aislante. Este tipo de acoplamiento depende de la simetría de las funciones de onda evanescentes que atraviesan la barrera y del acoplamiento de las bandas a través de la interfaz.

1.5. Junturas túnel magnéticas

Esta sección está dedicada a introducir los aspectos fundamentales del fenómeno de transporte túnel polarizado en espín que caracteriza a las junturas túnel magnéticas. Se presta especial atención a los efectos de interfaces en el transporte túnel polarizado en espín y se describen los antecedentes más importantes en junturas a base de manganitas de composición $LS_{0,33}MO/STO/LS_{0,33}MO$. Asimismo, se plantea la posibilidad de utilizar manganitas de bajo dopaje en las interfaces para mejorar la funcionalidad de las junturas.

1.5.1. Conceptos básicos

El transporte túnel es un efecto de la mecánica cuántica en el que una corriente eléctrica fluye desde un electrodo metálico hacia otro a través de una barrera aislante. El aislante se representa como una barrera de potencial de altura ϕ y ancho t igual a su espesor, según se esquematiza en la figura 1.24(a). Cuando se aplica una tensión V entre los electrodos, los niveles de Fermi a ambos lados de la barrera se desplazan una energía eV entre sí. Los electrones de conducción, que se representan por medio

de ondas planas cuya función de onda es $\psi(x)$, inciden desde el electrodo inyector con una amplitud de onda $|\psi_{Inj}|$, que decae exponencialmente con una longitud de atenuación λ al atravesar la barrera aislante y llegar al electrodo colector con amplitud de onda $|\psi_{Col}|$. Para barreras suficientemente finas, existirá una probabilidad finita, proporcional a $|\psi_{Col}|^2$ de encontrar al electrón del otro lado de la barrera. Asumiendo que el transporte túnel es un proceso elástico, la corriente túnel a través de la barrera está dada por

$$I(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} \eta_{Inj}(E) \eta_{Col}(E + eV) T^2 f(E) f[1 - (E + eV)] dE \quad (1.12)$$

donde η es la densidad de estados de los electrodos inyector y colector, $T(E, V, \phi, t)$ es la probabilidad de transmisión y $f(E)$ es la probabilidad de ocupación dada por la distribución de Fermi. Para voltajes pequeños, $eV \ll \phi$, y temperaturas bajas, $eV \gg kT$, la ecuación anterior se puede expresar como,

$$g(V) \equiv \frac{dj}{dV} \propto \eta_{Col}(E_F) \eta_{Inj}(E_F) T(\phi, t) \quad (1.13)$$

Donde $j = I/A$ es la densidad de corriente, siendo A el área de la barrera túnel. La mayor parte de los modelos utilizados para describir los resultados experimentales se basan en aproximaciones del modelo unidimensional, expresado en la ecuación 1.13. Los modelos de Simmons [166], Brinkman [26] o Stratton [176] se utilizan para calcular potenciales de barrera, espesores efectivos o asimetrías de barrera en base a la aproximación de campo medio. En particular, el modelo de Brinkman considera una barrera trapezoidal como la que se muestra en la figura 1.24(a), cuyo potencial se expresa como

$$\phi(x, V) = \phi_{Inj} + \frac{x}{t} (\phi_{Col} - eV - \phi_{Inj}) \quad (1.14)$$

donde se definen $\bar{\phi} = (\phi_{Col} + \phi_{Inj})/2$ como el potencial medio de la barrera y $\Delta\bar{\phi} = (\phi_{Col} - \phi_{Inj})$ como la asimetría de barrera.

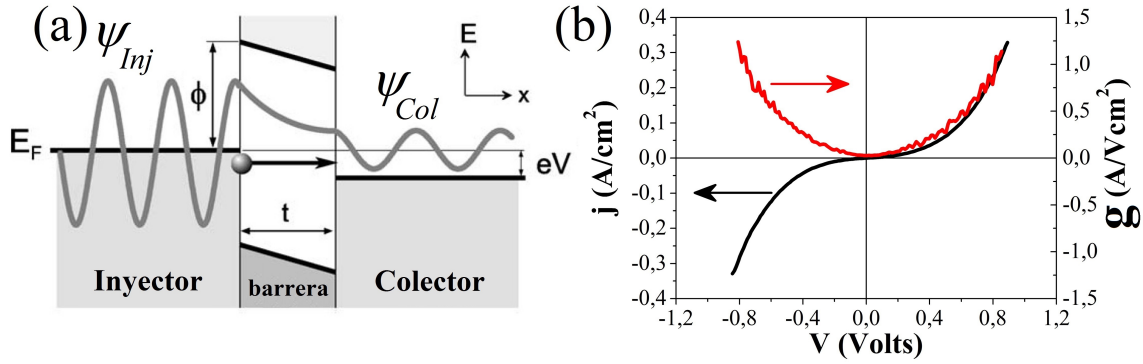


Figura 1.24: (a) Transporte a través de una barrera túnel de espesor t y altura ϕ . (b) Densidad de corriente j (eje izq.) y conductancia g (eje der.) en función del voltaje aplicado para una juntura.

En el límite de voltajes pequeños, $eV \ll \phi$, la conductancia se puede expresar de la siguiente forma:

$$\frac{g(V)}{g(0)} = 1 - \left(\frac{A_0 \Delta \bar{\phi}}{16 \bar{\phi}^{3/2}} \right) eV + \left(\frac{9 A_0^2}{128 \bar{\phi}} \right) (eV)^2 \quad (1.15)$$

donde,

$$g(0) = \frac{e^2}{h^2 t} \sqrt{2m\bar{\phi}} \exp\left(-\frac{4\pi t}{h} \sqrt{2m\bar{\phi}}\right) \quad (1.16)$$

$$A_0 = 4\sqrt{2m} \frac{t}{3\hbar} \quad (1.17)$$

donde m es la masa efectiva del electrón. Las curvas características típicas de j y g vs V se muestran en la figura 1.24(b). En este modelo, la longitud de atenuación λ de la onda evanescente depende de la masa efectiva y del potencial medio de la barrera como $\lambda = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\bar{\phi}}$ [19]. Cuando el voltaje aplicado supera al potencial de la barrera se alcanza el regimen de Fowler-Nordheim, en el que parte de la barrera es metálica y la densidad de corriente j sigue la expresión:

$$j(V) = \frac{e^3 V^2}{16\pi^2 t^2 \hbar \phi} \exp\left(-\frac{\pi t \sqrt{m\phi}^{3/2}}{2\sqrt{2} e \hbar V}\right) \quad (1.18)$$

1.5.2. Transporte túnel polarizado en espín

Modelo de Jullière

Los modelos antes descriptos se basan en cálculos de electrón libre, con bandas parabólicas para los electrodos metálicos, sin tomar en cuenta su dependencia con el espín. Jullière [93] plantea la primera juntura tunel con electrodos magnéticos. Como se ha mostrado en la figura 1.4, la densidad de estados en un material ferromagnético se representa por dos bandas polarizadas, desplazadas en energía con respecto al nivel de Fermi debido a interacciones de intercambio. El nivel de ocupación de cada banda es distinto debido al desplazamiento en energía y como resultado la densidad de estados se desdobra en η_{Maj} (espín $\uparrow$) y η_{Min} (espín $\downarrow$). Suponiendo que el espín del electrón se conserva al atravesar la barrera, el tuneleo sólo ocurrirá entre bandas con igual polarización de espín en cada electrodo. Usando la ecuación 1.13 y asumiendo la misma probabilidad de transmisión para ambos canales de espín se puede calcular la conductancia en el estado de magnetización paralelo y antiparalelo (figura 1.25(a)):

$$\begin{aligned} g_P &\propto \eta_{Maj1}(E_F)\eta_{Maj2}(E_F) + \eta_{Min1}(E_F)\eta_{Min2}(E_F) \\ g_{AP} &\propto \eta_{Maj1}(E_F)\eta_{Min2}(E_F) + \eta_{Min1}(E_F)\eta_{Maj2}(E_F) \end{aligned} \quad (1.19)$$

Los estados de magnetización paralelo y antiparalelo se obtienen aplicando un campo magnético externo. La magnetoresistencia túnel se define como la diferencia entre la conductancia de los estados paralelo y antiparalelo, normalizada por la conductancia antiparalela, según se esquematiza en la figura 1.25:

$$TMR(\%) = 100 \frac{g_P - g_{AP}}{g_{AP}} = 100 \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.20)$$

donde R_P y R_{AP} son las resistencias eléctricas en los estados paralelo y antiparalelo respectivamente. En la figura 1.25(b) se representan de manera esquemática los estados resistivos paralelo y antiparalelo al realizar un ciclo de campo magnético. La fórmula anterior se puede expresar en términos de la polarización de espín P_i de cada electrodo:

$$TMR(\%) = 100 \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (1.21)$$

$$P_i = \frac{\eta_{Maj(i)}(E_F) - \eta_{Min(i)}(E_F)}{\eta_{Maj(i)}(E_F) + \eta_{Min(i)}(E_F)} \quad (1.22)$$

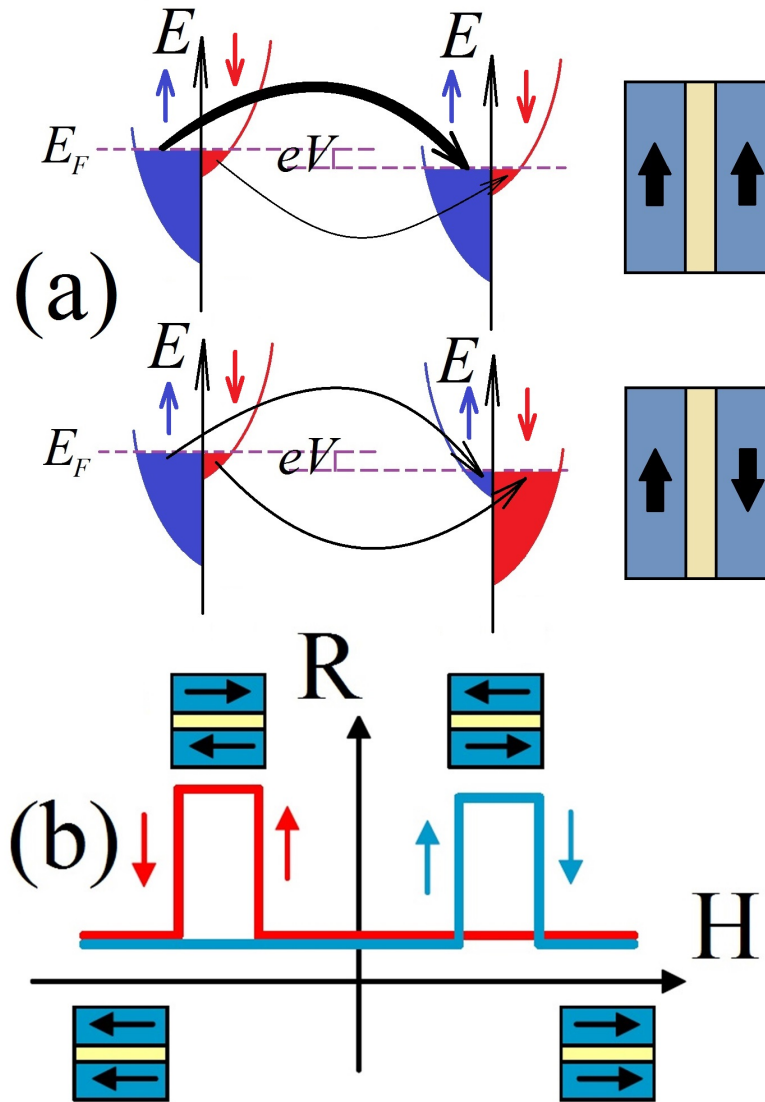


Figura 1.25: (a) Representación esquemática de la densidad de estados mayoritaria η_{Maj} y η_{Min} para cada electrodo, para la configuración de magnetización paralela y antiparalela. (b) Ciclos R vs H . Se indican los estados de magnetización paralelo de baja resistencia y antiparalelo, de alta resistencia.

Polarización de espín en interfaces electrodo-barrera

En teoría la polarización de espín de los *Half-metals* es del 100 %, es decir que son metálicos para un canal de espín y aislantes para el otro. Según el modelo propuesto por Jullière para junturas túnel magnéticas, la *TMR* en junturas a base de manganitas es infinitamente grande $TMR \rightarrow \infty$, lo que convierte a estos materiales en candidatos ideales para ser utilizados en dispositivos espintrónicos. En el caso del $LS_{0,33}MO$, los experimentos muestran que la polarización de espín en junturas túnel que utilizan a este material como electrodo puede llegar al 95 % [24, 65, 116, 178, 179, 206]. En los modelos presentados hasta aquí, el rol que tiene la barrera es generar el potencial ϕ y desacoplar magnéticamente a los electrodos. Sin embargo, si tenemos en cuenta que la barrera se compone de un material aislante distinto al de los electrodos, es esperable que la interface entre los electrodos y la barrera afecte la probabilidad de transmisión a través de la misma. Para las barreras dieléctricas y amorfas convencionales como el AlO_x se puede considerar que T sólo depende del espesor de la barrera y el potencial [18]. Por otro lado, en junturas túnel con barreras epitaxiales la simetría de las bandas en las interfaces juega un papel fundamental. Puesto que la estructura cristalina y electrónica del electrodo y la barrera son diferentes, las funciones de onda en la barrera decaen con distintas longitudes características dependiendo de la simetría de la banda y de la estructura cristalina del aislante. En consecuencia, el coeficiente de transmisión a través de las interfaces dependerá de las simetrías cristalinas y de la hibridización de las bandas a través de estas.

Uno de los experimentos más relevantes que evidencia el rol de las interfaces se hizo en junturas con barreras amorfas de AlO_x y cristalinas de STO . En la figura 1.26 (a) y (b) se comparan los ciclos de *TMR* en función del campo magnético de junturas con barrera de AlO_x y STO , siendo los electrodos de $LS_{0,33}MO$ y Co en ambos casos [183]. En el caso de la juntura $LSMO/AlO_x/Co$ la *TMR* es positiva, lo que indica que la resistencia en el estado de magnetización paralelo es menor a la resistencia en el estado antiparalelo. En términos del modelo de Jullière este resultado implica que la polarización de espín del Co en la interfaz con el AlO_x es positiva. Por el contrario, la *TMR* se invierte cuando se reemplaza al AlO_x por STO , que corresponde a una polarización de espín negativa del Co en la interfaz con el STO . Más aún, si se inserta

una capa de 1,5 nm de AlO_x entre el STO y el Co en el sistema $LSMO/STO/Co$, De Teresa et al [183] han mostrado que la TMR vuelve a ser positiva, lo que indica que el enlace en la interfaz es un factor crucial para determinar la polarización de espín [192].

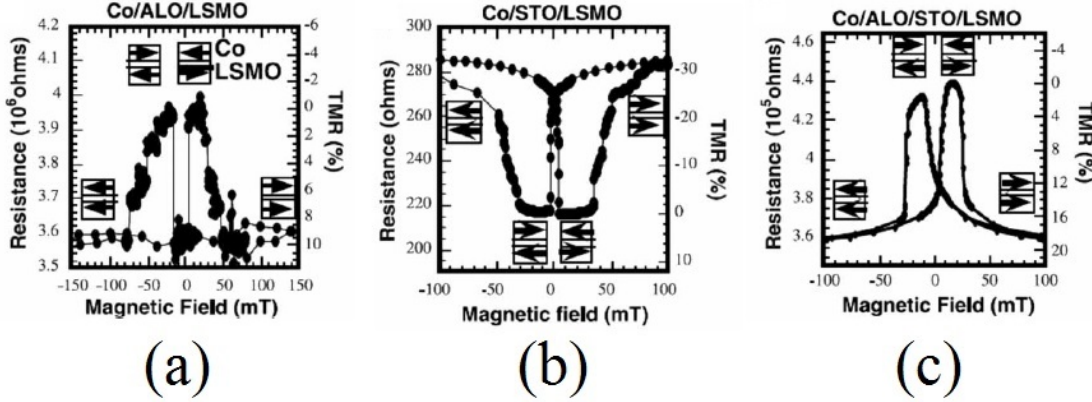


Figura 1.26: Curvas de TMR medidas a 40 K y 10 mV de las junturas (a) $LSMO/AlO_x/Co$, (b) $LSMO/STO/Co$ y (c) $LSMO/STO/AlO_x/Co$ [183].

1.5.3. Efectos de la tensión en la TMR

Según los modelos antes descriptos, la conductancia túnel para voltajes menores al potencial de la barrera, $V < \phi/e$, debería tener una dependencia parabólica con la tensión aplicada. Sin embargo, estos modelos no consideran procesos de scattering inelástico de los electrones túnel y efectos de la densidad de estados de los electrodos. Para $V \sim 0$ ocurren procesos de scattering inelástico en los cuales los electrones túnel pueden excitar modos vibracionales de la red cristalina u ondas de espín con una energía $\hbar\omega \leq eV$. Para energías eV mayores a la energía umbral de excitaciones colectivas se pone en evidencia la influencia de la densidad de estados de los electrodos en la TMR . Por último, para tensiones mayores al potencial de barrera, $V > \phi/e$, se alcanza el modelo de Fowler-Nordheim descripto anteriormente. En lo que sigue describiremos los aspectos más importantes de los primeros dos regímenes y en particular, analizaremos sus efectos sobre la TMR y las curvas características.

Procesos inelásticos

En los materiales magnéticos existen ondas de espín que se propagan a través del material, con vector de onda $\mathbf{q}$ y energía $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$. Para el caso de una cadena unidimensional de espines S separados una distancia a la relación de dispersión de las ondas de espín es $\hbar\omega_{\mathbf{q}} = 2JSa^2q^2$, donde J es la interacción de intercambio a primeros vecinos [39]. Para energías mayores a una energía umbral $\hbar\omega_{max}$ todos los modos vibracionales están excitados y el sistema ya no puede absorber energía excitando ondas de espín. La energía umbral en las manganitas a bajas temperaturas corresponde a un voltaje aplicado de ~ 150 mV. Esto significa que para tensiones menores a ~ 150 mV, los electrones de conducción pueden excitar ondas de espín en el material por medio de procesos de scattering inelástico. Estas excitaciones modifican las curvas características de conductancia g vs V en $V \sim 0$, donde la conductancia es menor a la que se esperaría según el modelo de cuadrático de Brinkman, según se muestra en la figura 1.27. [131, 226]. Cuando se aplica un potencial V entre los electrodos, los electrones en el nivel de Fermi del electrodo inyector pasan a ocupar estados que se encuentran sobre el nivel de Fermi del electrodo colector. Luego los electrones en el electrodo colector deacen hacia un estado de menor energía, emitiendo un magnón con energía $\hbar\omega \leq eV$.

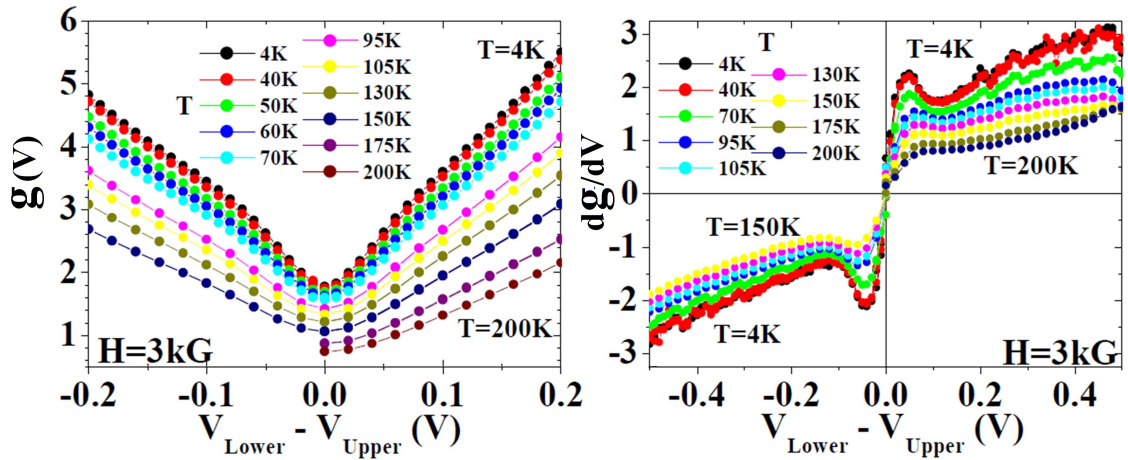


Figura 1.27: Conductancia en función de la tensión aplicada de junturas de $LS_{0.33}MO/STO/LS_{0.33}MO$ para distintas temperaturas en el estado de magnetización paralelo [23].

En la aproximación de campo medio, la energía umbral de las ondas de espín que puede absorber el medio ferromagnético es $\hbar\omega_{max} \simeq 3k_B T_c / (S+1)$ para un metal de transición con temperatura de Curie T_c . Este proceso de tuneleo acopla ambos canales de espín y por ende tiende a disminuir la *TMR*. En las manganitas, las interacciones ferromagnéticas de largo alcance como el mecanismo de doble intercambio dan lugar a un espectro de excitaciones 3D para las ondas de espín interfaciales, en el que la conductancia de la juntura depende de la tensión como $G \propto V^{3/2}$, en contraste con la dependencia cuadrática que se observa para los metales de transición convencionales [69]. Por otro lado, si el magnetismo interfacial difiere con el del resto del electrodo, la conductancia mantendrá la dependencia cuadrática convencional. Los electrones también pueden termalizar mediante la emisión de un fonón. En los sistemas con doble intercambio, la energía de activación de polarones ocurre para energías electrónicas ~ 200 meV.

El tercer mecanismo de tuneleo inelástico es asistido por defectos en la barrera. Esta contribución induce una fuerte disminución en la *TMR* al incrementar el voltaje y la temperatura. Al aumentar la temperatura también se incrementan los procesos de tuneleo por activación térmica y los procesos inelásticos descritos anteriormente. Estos procesos generan una disminución en la polarización de espín y por ende en la *TMR*.

Efectos de la densidad de estados

En las manganitas existe un *gap* δ de energía entre el nivel de Fermi y la banda $t_{2g}^\downarrow$ con electrones localizados (figura 1.28).

Si analizamos la conductancia en los estados de magnetización paralelo g_P y antiparalelo g_{AP} , la conductancia $g_P \propto V^2$ en todo el rango de voltajes, mientras que g_{AP} sólo aumenta una vez superado el voltaje umbral δ/e . Para voltajes menores no hay estados disponibles en el canal AP , suponiendo procesos de *scattering* elástico. Por lo tanto, si se desprecia cualquier otro proceso de tuneleo se espera que la *TMR* permanezca constante en el rango $0 \leq \delta/e \leq V$, como lo predicen los cálculos de Bratkovsky [25].

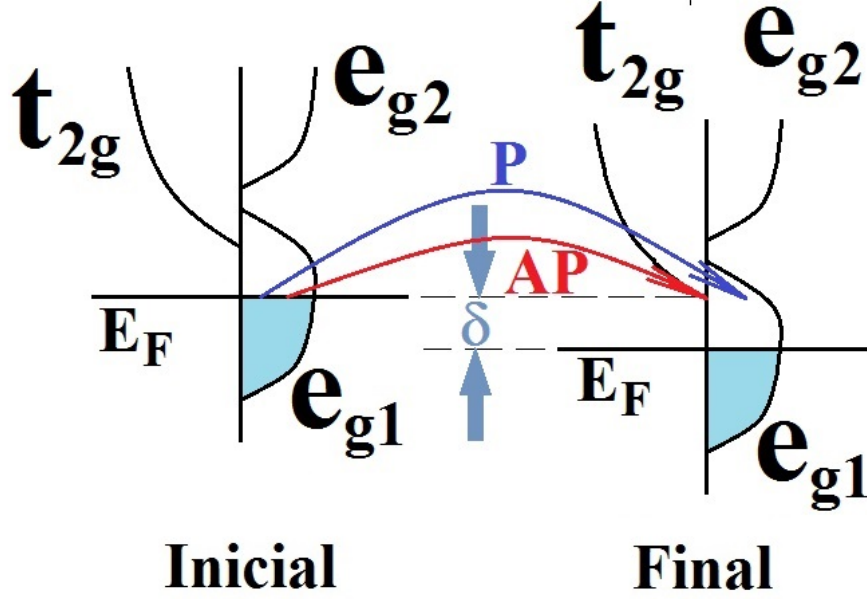


Figura 1.28: Transporte túnel en la configuración paralela P y antiparalela AP entre electrodos *Half-metals* con un *gap* “ δ ” en la densidad de estados entre distintos canales de espín. En el esquema de la figura se cumple que $eV = \delta$.

Asumiendo una polarización de espín ideal de las manganitas, este régimen comprende rangos de tensión de $100 \text{ mV} < V < 400 \text{ mV}$, acordes al valor de *gap* de energía δ encontrado para la superficie del $LS_{0,33}MO$ [15].

1.5.4. Efectos de interfaz en la *TMR*

En la sección 1.3 hemos visto que la polarización de espín del $LS_{0,33}MO$ en las interfaces electrodo/barrera suele ser menor a la del material masivo, debido a efectos de ruptura de simetría. En consecuencia, la *TMR* en junturas del tipo $LS_{0,33}MO/STO/LS_{0,33}MO$ se hace despreciable a temperaturas menores a la temperatura de Curie del $LS_{0,33}MO$ en volumen ($\sim 370 \text{ K}$). En este contexto, el uso de las manganitas de bajo dopaje como barrera o como intercapa junto con el *STO* tiene por objeto aprovechar la compatibilidad química para generar un cambio gradual en el dopaje de *Sr* a lo largo de la interfaz. A su vez, evita la interdifusión de átomos de *Ti*, ya que ambos materiales tienen *Mn* en su estructura. Recientemente,

T. Matou et al. [87] han mostrado experimentalmente el aumento en la polarización de espín interfacial al utilizar LMO como barrera aislante, en heteroestructuras de $LS_{0,33}MO/LMO/LS_{0,33}MO$. Si bien la estructura es simétrica, se observa que la TMR es negativa y cambia de signo luego de realizar un recocido en oxígeno de las muestras. El cambio de signo se atribuye a la formación de una capa antiferromagnética-metálica en una de las interfaces $LS_{0,33}MO/LMO$, que se forma por difusión de Sr y de vacancias de oxígeno a través de la interfaz. Del mismo modo que lo expuesto en la figura 1.26, conocer las propiedades físicas de las interfaces es un factor clave para controlar o predecir los valores de la TMR en junturas túnel magnéticas.

1.6. Organización de la Tesis

Teniendo en cuenta las características del trabajo realizado, los resultados de esta Tesis se dividen en dos partes y cada parte consta de tres Capítulos. En la primera parte se trata el crecimiento y caracterización de películas delgadas de manganitas y se estudian los efectos de interfaces en las propiedades electrónicas y magnéticas de manganitas epitaxiales.

La segunda parte describe la caracterización magnética y estructural de tricapas del tipo *metal/aislante/metal* y el proceso de microfabricación de junturas túnel magnéticas. Se analiza el transporte túnel polarizado en espín en estos dispositivos.

En el Capítulo 2 se introducen los conceptos básicos relativos al crecimiento de películas delgadas epitaxiales de óxidos por ablación láser y en el Capítulo 3 se describen las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar las muestras.

En el Capítulo 4 se estudia el comportamiento magnético y de transporte en capas únicas de manganitas crecidas sobre STO de fórmula general LS_xMO , donde $x = 0,04$ o $x = 0,1$. Se hace énfasis en los efectos que el espesor de las películas tienen en la anisotropía magnética y en el transporte eléctrico.

El Capítulo 5 está dedicado al estudio del magnetismo en bicapas de composición $STO//LS_{0,33}MO$ (14 nm)/ LS_xMO (2–4 nm). Se analiza el proceso de inversión de la magnetización y su relación con la morfología de la superficie. También se estudia la influencia de las manganitas de bajo dopaje en el magnetismo de las bicapas.

En el Capítulo 6 se combinan estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, espectroscopías con electrones y experimentos con radiación Synchrotron con el objetivo de correlacionar las deformaciones estructurales locales en las interfaces de bicapas de composición $STO//LS_{0,33}MO/LS_xMO$ ($2 - 6 \text{ nm}$) con la polarización de espín, la ocupación orbital y el estado de oxidación de los iones Mn y La/Sr . A partir de experimentos de dicroísmo lineal y circular se determinan variaciones locales de órdenes ferro- y antiferromagnéticos y cambios locales en las interacciones de intercambio. También analizamos la hibridización de los orbitales 3d del Mn y 2p del O en función del espesor del LS_xMO .

En el Capítulo 7 se estudia el acoplamiento magnético en tricapas de manganitas simétricas de composición $STO//LS_{0,33}MO/LS_xMO (t \text{ nm})/LS_{0,33}MO$ y asimétricas $STO//LS_{0,33}MO/LS_xMO (t \text{ nm})/LC_{0,33}MO$. Se estudia el uso de manganitas de bajo dopaje como barreras o intercapas para ser utilizadas en junturas túnel magnéticas.

En el Capítulo 9 se estudia el transporte túnel a través de manganitas de bajo dopaje mediante medidas de C-AFM para caracterizar el potencial de barrera. Luego se muestran medidas de magnetotransporte en junturas túnel magnéticas y se estudia la influencia del tamaño lateral en el potencial efectivo de la barrera y los efectos del uso de intercapas de manganitas de bajo dopaje en las junturas.

Por último, se resumen las conclusiones y perspectivas principales de esta Tesis.

Capítulo 2

Crecimiento de películas delgadas epitaxiales

La técnica de depósito por láser pulsado (*PLD*) permite crecer películas delgadas sobre un sustrato amorfo, mono o policristalino, mediante la ablación de un blanco sólido con un láser de alta potencia. Es una técnica versátil, que permite crecer heteroestructuras artificiales de manera controlada. En este capítulo se discuten aspectos generales relativos al crecimiento epitaxial de películas delgadas por *PLD* y la influencia de los parámetros de crecimiento. Finalmente se introduce la técnica de difracción de electrones de alta energía (RHEED) las limitaciones y los detalles técnicos relativos a cada equipo.

2.1. Nucleación y crecimiento epitaxial

El crecimiento de películas delgadas es un fenómeno que depende de la competencia entre procesos cinéticos y estados termodinámicos fuera del equilibrio. Los métodos de fabricación de películas delgadas a partir de un gas ionizado involucran procesos de *nucleación* y crecimiento de islas individuales (*clusters*). Cuando los átomos o moléculas llegan a la superficie del sustrato se nuclean entre sí para formar islas. Con el tiempo las islas crecen y forman una película continua que aumenta su espesor.

La morfología de las estructuras resultantes puede variar dependiendo del ta-

maño, forma, densidad y velocidad de crecimiento de las islas. Los procesos que tienen lugar durante la nucleación y crecimiento de películas delgadas de muestran en la figura 2.1. Los átomos o moléculas son adsorbidos por la superficie y pueden difundir a través de ella, con un coeficiente de difusión que depende de la temperatura del sustrato. A su vez, los átomos adsorbidos se pueden re-evaporar o combinar para formar *clusters*.

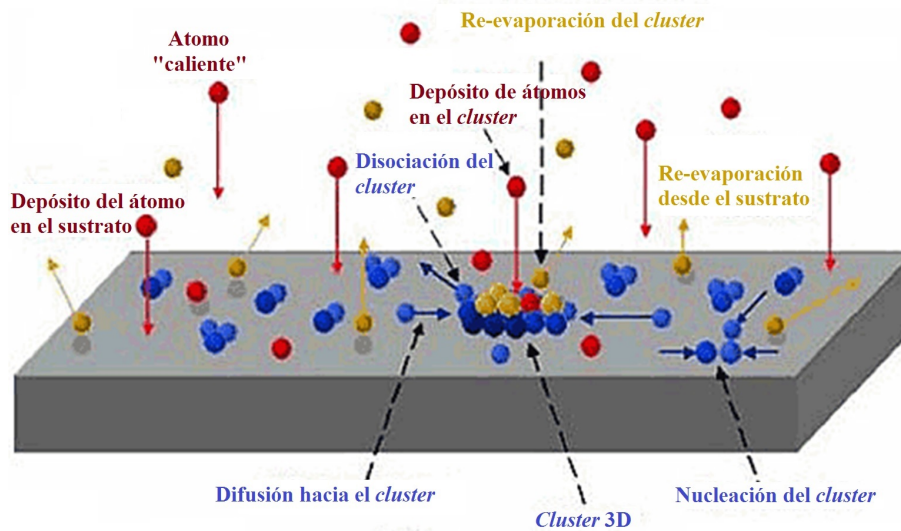


Figura 2.1: Procesos de nucleación y crecimiento de cristales sobre un sustrato.

Para espesores mayores a un espesor crítico, los *clusters* se vuelven estables y dan lugar a la formación de la película.

La definición moderna de epitaxia considera a un material cristalino que crece con una orientación cristalográfica bien definida, determinada por un sustrato monocristalino de estructura similar. Según se muestra en la figura 2.2, dependiendo de la relación geométrica entre la estructura del sustrato y la del material a depositar, el crecimiento epitaxial puede ser conmensurado, donde la celda unidad del material coincide con la del sustrato, coincidente, en el que no todos los vértices correspondientes a la celda unidad del sustrato coinciden con los de la celda unidad del material o inconmensurado, donde no hay relación directa entre las estructuras del material y del sustrato.

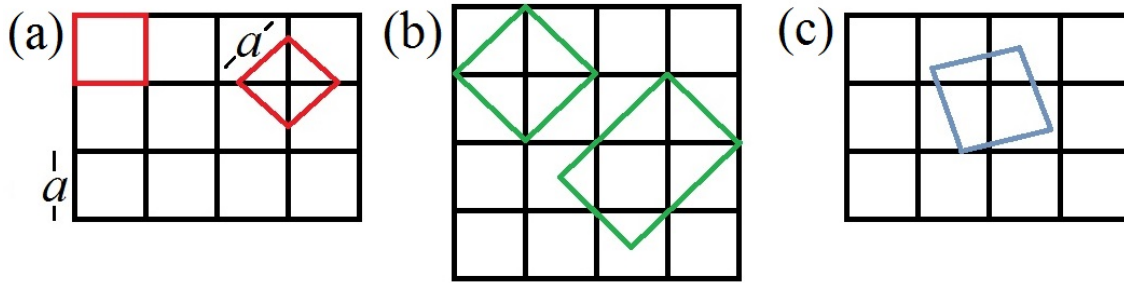


Figura 2.2: Ejemplos de crecimiento (a) conmensurado, (b) coincidente y (c) inconmensurado.

En la figura 2.3 se esquematizan los tres tipos de crecimiento epitaxial. El crecimiento en islas (Volmer-Weber), el crecimiento capa por capa (Frank-Van Der Merwe) y el proceso mixto, que comienza siendo capa por capa y luego evoluciona hacia la formación de islas (Stranski-Krastanov). El tipo de crecimiento dependerá de parámetros termodinámicos como la temperatura, así como también de las energías de superficie del sustrato y del material.



Figura 2.3: Representación esquemática de los distintos tipos de crecimiento de películas delgadas epitaxiales.

Las condiciones generales que influyen en el modo de crecimiento fueron postuladas por Markov et al. [120], en base a cálculos que relacionan energías de ligadura, temperatura del sustrato, velocidades de depósito y orientación cristalográfica del sustrato.

- 1- La formación de islas se ve favorecida cuando la energía de ligadura entre el sustrato y el material es menor a la energía de cohesión del material a depositar.
- 2- Altas temperaturas del sustrato favorecen el crecimiento por islas o de tipo Stranski-Krastanov.

- 3- Altas velocidades de depósito favorecen el crecimiento capa por capa.
- 4- Cuanto mayor sea el desajuste δ entre los parámetros de red del material a depositar y el sustrato, mayor será la probabilidad de formación de islas sobre el mismo.

Además de las películas epitaxiales ideales, existen distintos grados de epitaxialidad que consideran la presencia de bajas concentraciones de defectos, manteniendo la orientación preferencial. En este contexto, se dice que un material se encuentra texturado cuando su estructura consta que dominios cristalinos orientados en la misma dirección. La presencia de dislocaciones estructurales es uno de los factores que da origen al crecimiento texturado y puede afectar a la morfología de la superficie.

2.2. Depósito por láser pulsado (*PLD*)

En esta técnica, un láser pulsado con energía de 50 mJ a 400 mJ es enfocado mediante una lente convergente hacia un blanco del material que se quiere depositar. Si la densidad de energía del láser es lo suficientemente alta, cada pulso del láser evapora o ablaciona una pequeña cantidad de material creando un gas ionizado o plasma. El material ablacionado es eyectado desde el blanco, formando una pluma con una orientación preferencial perpendicular a la superficie del blanco. Esta pluma provee el flujo de material necesario para el crecimiento de la película, que se deposita sobre un sustrato enfrenteado al blanco. La temperatura del sustrato se regula mediante un calefactor y una termocupla ubicados detrás del portasustratos, mientras que la presión en la cámara de depósito se controla con un sistema de alto vacío y con la inyección de gases externos (oxígeno por ejemplo). Un esquema simple del proceso y sus componentes fundamentales se muestra en la figura 2.4. Como complemento a la termocupla, la temperatura de la muestra se puede medir con un pirómetro que es sensible a la radiación térmica que emite la muestra y se posiciona apuntando el lector hacia el sustrato a través de la ventana de cuarzo. Cuando la radiación es absorbida por la superficie sólida del blanco, la energía electromagnética se convierte primero en excitaciones electrónicas y luego en energía térmica, química y mecánica que dan origen a la evaporación, ablación, excitación y formación del plasma. El plasma resultante es una mezcla átomos, moléculas, iones, electrones, *clusters* y gotas líquidas que se expanden rápidamente, interactuando con el gas presente en la

cámara.

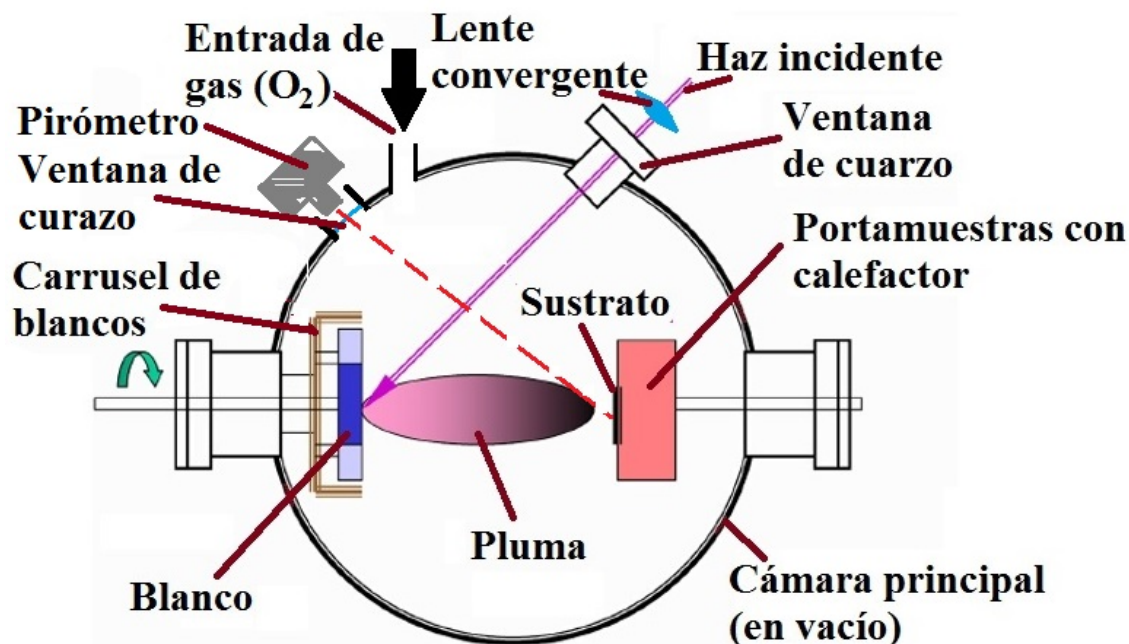


Figura 2.4: Representación esquemática de los distintos tipos de crecimiento de películas delgadas epitaxiales.

Los parámetros de depósito más importantes son la fluencia del láser, que se define como la energía incidente por unidad de área, la presión del gas inyectado en la cámara, la temperatura del sustrato, la distancia entre el blanco y el sustrato y el modo de enfriamiento posterior al depósito. Existen otros parámetros relevantes como por ejemplo la densidad y composición del blanco y la longitud de onda y frecuencia del láser.

El crecimiento de las muestras estudiadas en esta Tesis se llevó a cabo en tres equipos de ablación láser distintos. Dos de ellos se encuentran en los laboratorios de la Unidad Mixta de investigación (UMR/CNRS-Thales) en Palaiseau, Francia y el tercero se encuentra en el Centro Atómico Constituyentes. Si bien la cámara de crecimiento es distinta, los equipos instalados en Francia comparten el mismo láser exímero, cuyo haz puede ser direccionado hacia un equipo u otro según corresponda. Las muestras fabricadas con estos equipos se llamarán *LDM* y *Real*. El tercer equipo

cuenta con un láser de estado sólido y las muestras fabricadas en él serán las *YAG*. El pirómetro sólo se utiliza en los equipos *LDM* y *Real*. En el caso del equipo *YAG* se utiliza una termocupla ubicada detrás del calefactor para medir la temperatura.

En lo que sigue se discuten aspectos generales de cada uno de los parámetros de crecimiento, con el fin de optimizarlos para controlar las propiedades físicas de las películas. A su vez, se dan detalles importantes de los equipos utilizados.

Temperatura del sustrato

La temperatura es fundamental para controlar la cristalinidad del material depositado. En el crecimiento de óxidos complejos se requiere una temperatura mínima para obtener películas epitaxiales. A su vez, esta temperatura debe ser menor a la temperatura de volatilización o vaporización del material. El ajuste de la temperatura óptima para los depósitos se hace de manera independiente en cada cámara de ablación láser. Las manganitas se suelen depositar entre 500°C y 800°C.

Presión parcial de oxígeno

El depósito de películas delgadas de óxidos se realiza en una atmósfera de baja presión de oxígeno. La función principal del oxígeno es compensar los efectos re-evaporación de este ion durante el depósito, debido a su volatilidad a alta temperatura. Al aumentar la presión parcial de oxígeno en la cámara se incrementa la interacción entre las partículas del medio y las especies que forman la pluma. En consecuencia, tanto el tamaño de la pluma como su composición se ven fuertemente afectados al variar el contenido de oxígeno. La presión de oxígeno también influye en la morfología y la cristalografía del material. Para el depósito de manganitas la presión parcial de oxígeno se encuentra entre 0,1 mbar y 0,4 mbar. En los equipos *LDM* y *Real* se enfriaron las muestras luego del depósito en atmósfera de oxígeno a 1 bar para evitar la formación de vacancias. En el caso de las muestras *YAG*, para compensar la formación de vacancias fue suficiente enfriar con 500 mbar.

Distancia blanco-sustrato

Tanto el espesor como la composición de la película dependen de la distancia entre el blanco el sustrato. El láser evapora partículas ionizadas y neutras que se mue-

ven a una velocidad de $\sim 10^6$ cm/s en vacío. Aumentar la distancia blanco-sustrato incrementa la probabilidad de dispersión de las especies que forman la pluma. La optimización está fuertemente ligada a la presión de oxígeno, ya que al aumentar la presión parcial de oxígeno se incrementa el número de colisiones y disminuye la velocidad de las partículas. La distancia óptima se suele encontrar entre 4 y 7 cm. En nuestro caso, ajustamos la distancia blanco-sustrato en cada caso de modo que haya una distancia Δ de ~ 5 mm entre la punta de la pluma y el sustrato, como se indica en la figura 2.5.

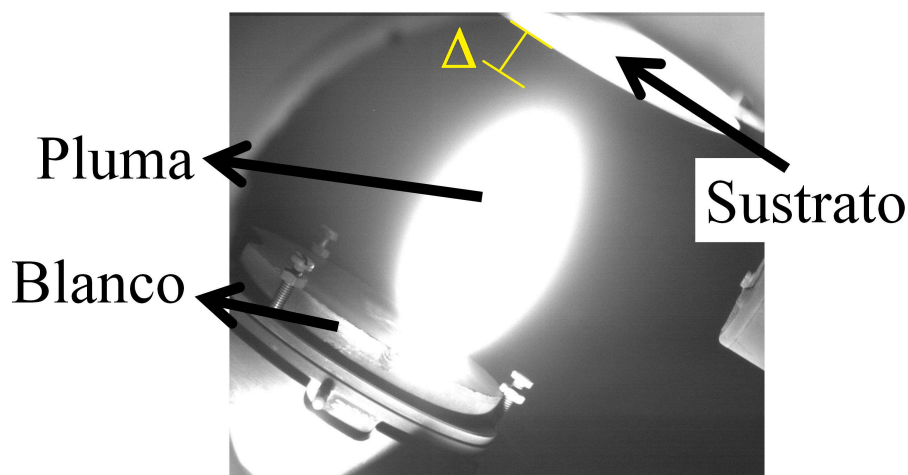


Figura 2.5: Imagen de la pluma durante un depósito por ablación láser.

Energía y fluencia del láser

Para asegurar la formación del plasma, el láser debe emitir pulsos de corta duración y alta densidad de energía, a fin de calentar lo suficiente la superficie del blanco para generar la evaporación e ionización del material irradiado, evitando la formación de fases líquidas. El proceso de calentamiento y evaporación ocurre en un micro segundo y la duración del pulso del láser está entre 10^{-8} seg. y 10^{-9} seg. Para evitar la formación de fases líquidas o partículas en el plasma, el tiempo característico de difusión térmica debe ser grande comparado con la duración del pulso del láser. En este caso, el calor transmitido al interior del blanco se puede despreciar con respecto al de la superficie, de modo tal que el material ablacionado provenga directamente de la superficie. Además, para evitar la formación de partículas sólidas o líquidas en la

pluma se utilizan longitudes de onda en el espectro UV. En este rango de longitudes de onda la zona expuesta al calor es cercana a la superficie. Para el depósito de óxidos de metales de transición se suele utilizar una fluencia de 2 J/cm^2 .

Los equipos *LDM* y *Real* cuentan con un láser excímero de KrF , de área rectangular y cuya longitud de onda es de 248 nm, que alcanza energías por pulso de 600 mJ. El láser del equipo *YAG* es un Nd:YAG Quanta-ray Lab-190, cuyo armónico de 266 nm puede llegar en condiciones óptimas hasta 120 mJ.

Formación de partículas durante el crecimiento

Una de las principales desventajas de esta técnica es la presencia de partículas en la superficie del sustrato. Las partículas generadas durante la ablación pueden tener distintos orígenes. i) La presencia de defectos en la superficie de los blancos o la formación de los mismos luego de su uso, ii) Expansión repentina de burbujas de vapor atrapadas debajo de la superficie del blanco debido a la radiación, iii) Salpicado de material fundido presente en la superficie del blanco debido a la rápida evaporación (usual con láseres de alta energía) iv) condensación de material evaporado debido a fenómenos de supersaturación. La forma (circular e irregular), tamaño y de la densidad de las partículas determinan los parámetros relevantes a optimizar. Para disminuir su formación es importante utilizar blancos de alta densidad y con superficies lisas.

Para seleccionar la energía adecuada del láser se tuvo en cuenta que la intensidad de haz se reparte de manera uniforme en el área de ablación del mismo. La homogeneidad del *spot* del láser Nd:YAG se ve afectada cuando la energía del mismo es menor a 100 mJ. De hecho, aún a 120 mJ se llegan a observar franjas de interferencia circulares en el *spot*, que evidencian cierta inhomogeneidad. En la figura 2.6 se puede ver que disminuir la energía por pulso favorece la formación de partículas. Para minimizar la formación de partículas utilizamos energías de 110-120 mJ al momento del depósito. En el caso del láser excímero, el *spot* del láser es rectangular y de intensidad uniforme tanto para las muestras *LDM* como *Real*.

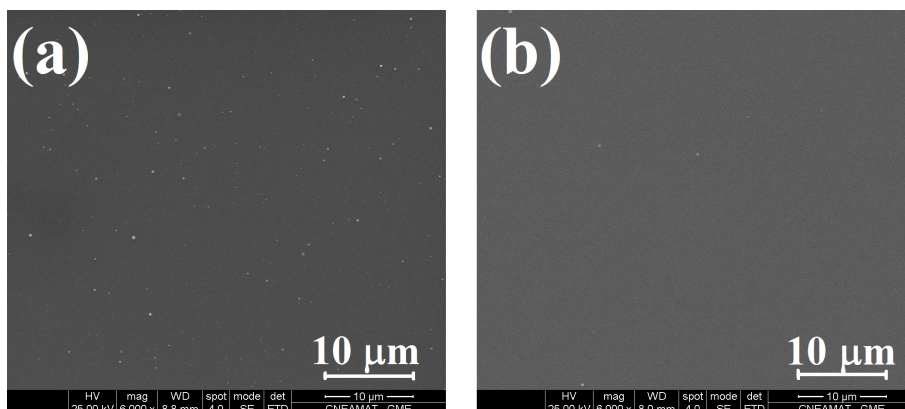


Figura 2.6: Imagen tomada por microscopía electrónica de barrido en la superficie de muestras crecidas en el equipo *YAG* con una energía de láser de (a) 60 mJ y (b) 120 mJ.

Para la formación de partículas también es fundamental el desplazamiento del blanco durante el depósito, con el objeto de realizar una excursión uniforme del láser sobre la superficie del blanco. En el caso de los equipos *LDM* y *Real* el blanco cuenta con un motor paso a paso que realiza una excursión en zig-zag, hasta cubrir un área rectangular. En el equipo *YAG* el blanco tiene dos movimientos compuestos y simultáneos: rota sobre sí mismo y además se traslada en posición vertical, a fin de cubrir un área circular.

2.3. Difracción por reflexión con electrones de alta energía

Esta técnica se utiliza para caracterizar la morfología y la estructura cristalina en la superficie de las muestras. El sistema se encuentra instalado dentro de la cámara de ablación láser, lo que hace posible sensar las propiedades de la película sin necesidad de extraer la muestra de la cámara, asegurando las condiciones de limpieza y evitando la formación de humedad en la superficie. Consta de una fuente de electrones de alta energía (20 keV), que inciden en forma rasante sobre la superficie de la muestra y son difractados hacia una pantalla fluorescente (figura 2.7). La condición de difracción ocurre cuando la diferencia entre el vector de onda de la radiación incidente $\mathbf{k}_i$ y el

vector de onda difractado $\mathbf{k}_f$ es el vector $\mathbf{G}$ de la red recíproca. Esto se representa con la esfera de Ewald, cuyo centro está en la superficie de la muestra y su radio es igual a $|\mathbf{k}_f|$.

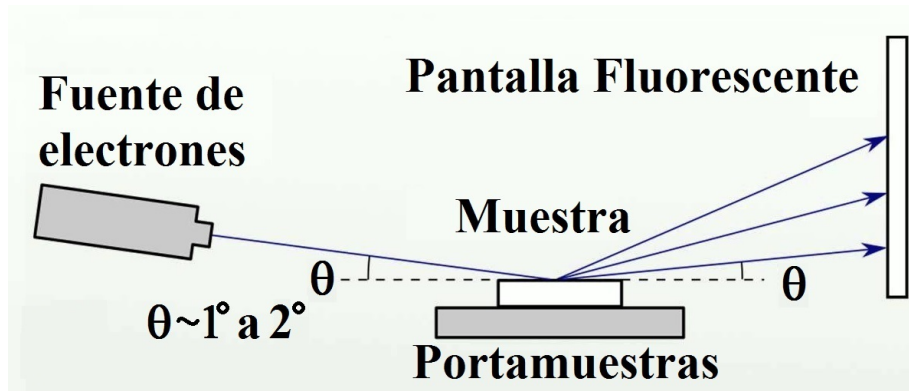


Figura 2.7: Experimento RHEED.

El ángulo de incidencia es de 1° a 2° , por lo que la penetración del haz de electrones en la muestra es muy baja y sólo las primeras capas de material contribuyen a la difracción. En ese caso, la red recíproca de la superficie cristalina consta de líneas paralelas e infinitas que se extienden en dirección perpendicular a la superficie de la muestra. La condición de difracción se satisface cuando esas líneas intersectan a la esfera de Ewald, según se muestra en la figura 2.8. En el caso ideal la intersección consta de puntos luminosos en el círculo de orden cero de Laue. Sin embargo, el haz de electrones incidente no es monocromático, lo que da lugar a un espesor en la esfera de Ewald. Además, la superficie de la muestra no es perfecta y por tanto las líneas del espacio recíproco tienen un ancho finito.

En consecuencia, en la práctica el patrón de difracción consta de *spots* elongados sobre un semicírculo, como se muestra en la figura 2.8 para el caso de un sustrato de *STO* orientado en (001), donde el haz incide en dirección [100].

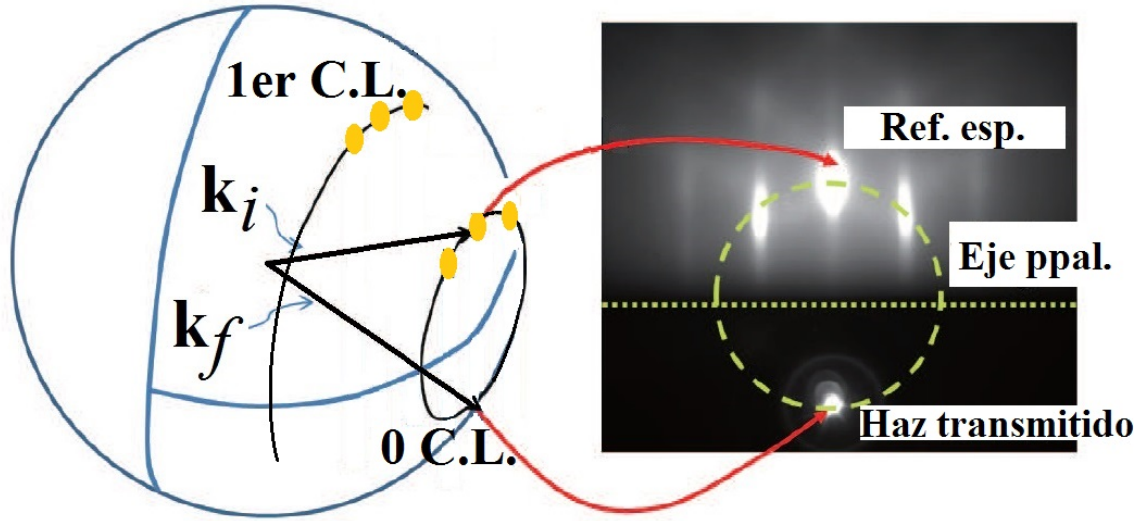


Figura 2.8: Esfera de Ewald definida a partir de $\mathbf{k}_i$ y $\mathbf{k}_f$. A la derecha se muestra el patrón de difracción de un sustrato monocristalino de *STO* (001).

De los tres equipos de ablación laser utilizados, el único que cuenta con esta facilidad es el *YAG*. Para esta Tesis la técnica fue útil en dos aspectos fundamentales: 1) caracterizar la rugosidad de la superficie y 2) verificar el tipo de terminación atómica de las películas. Este último aspecto se discute en detalle en el apéndice A.

Con respecto al uso del RHEED en la optimización de la morfología superficial mostramos las diferencias en los patrones de RHEED de dos muestras de manganitas epitaxiales, manteniendo las mismas condiciones de crecimiento y variando la temperatura (650°C y 800°C). La película crecida a 800°C muestra un patrón de transmisión con puntos bien definidos. Este patrón se forma debido a la difracción *por transmisión* de los electrones que atraviesan zonas rugosas del material. Por el contrario, al bajar la temperatura de depósito el patrón consta de líneas en el círculo de orden cero de Laue, que se asemeja al obtenido para el sustrato de *STO*.

En el caso de las muestras *LDM* y *Real* es posible determinar la variación de la temperatura del sustrato durante el depósito. Esta variación puede dar lugar a modificaciones en la estequiometría de la manganita entre muestras crecidas en intervalos de tiempo distintos, e incluso a inhomogeneidades en la composición dentro

de una misma muestra. Los parámetros de crecimiento utilizados para cada serie de muestras dependen del equipo y se resumen en el cuadro ??.

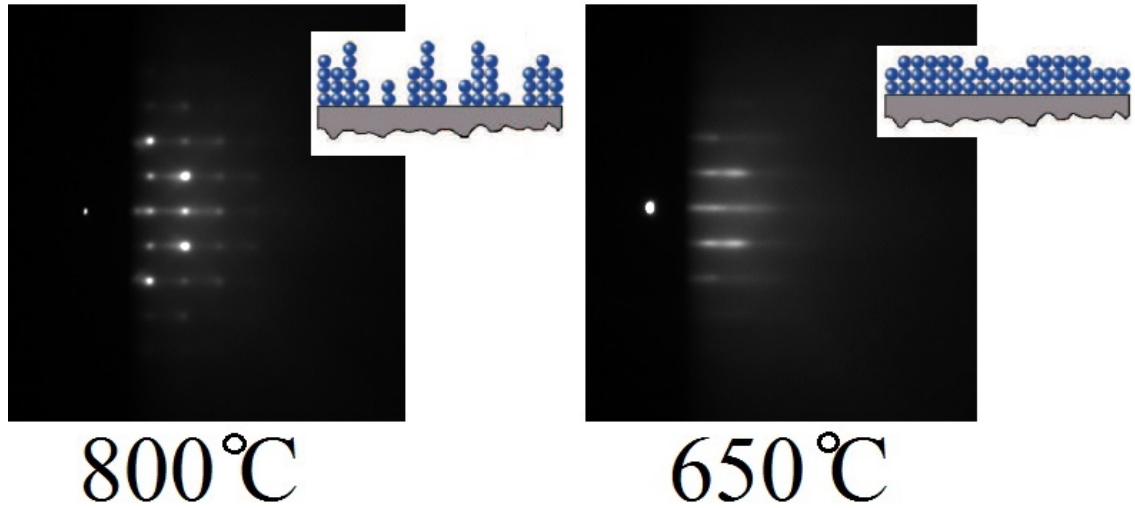


Figura 2.9: Patrones de RHEED obtenidos para dos muestras fabricadas con el equipo YAG, manteniendo idénticas condiciones de crecimiento y variando únicamente la temperatura. Se muestran esquemas con el tipo de creciendo en cada caso.

Equipo	T_M (°C)	Fluencia (J/cm^2)	P_O (mbar)	d_{B-S} (cm)	E_{Laser} (mJ)	$P_O^{enf.}$ (mbar)
LDM	550-600	2	0,35	6	170	1000
Real	650-700	2	0,2	7,8	60	800
YAG	650	2	0,3	5	120	500

Cuadro 2.1: Parámetros de crecimiento de las muestras crecidas con el equipo LDM, Real y YAG. Se indica la temperatura durante el depósito T_M , la fluencia, la presión parcial de oxígeno en la cámara P_O , la distancia entre el blanco y el sustrato d_{B-S} , la energía del láser E_{Laser} y la presión parcial de oxígeno durante en proceso de enfriado de la muestra $P_O^{enf.}$.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización

En este capítulo se describen los conceptos básicos inherentes a las principales técnicas experimentales utilizadas a lo largo de esta tesis.

3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) fue utilizada para determinar la estructura cristalina de las películas y estudiar las tensiones y deformaciones estructurales inducidas por el sustrato. Es una de las primeras caracterizaciones que se han realizado para verificar la calidad estructural de las muestras.

Ley de Bragg

Cuando un haz de rayos X monocromático de longitud de onda λ incide sobre una red cristalina, los átomos de la red interactúan con el haz incidente, generando haces dispersados en todas las direcciones. Cuando estos haces interfieren constructivamente se cumple la condición de difracción de Bragg, con máximos en la intensidad difractada. Si el haz incide a ángulo θ con respecto a un conjunto de planos atómicos separados entre sí una distancia d_{hkl} (figura 3.1), la condición de difracción de Bragg establece que la relación entre el ángulo de incidencia y la distancia entre los planos atómicos es

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (3.1)$$

donde n es un número entero que determina el orden de la difracción y hkl son los índices de Miller que refieren a los planos cristalinos del material.

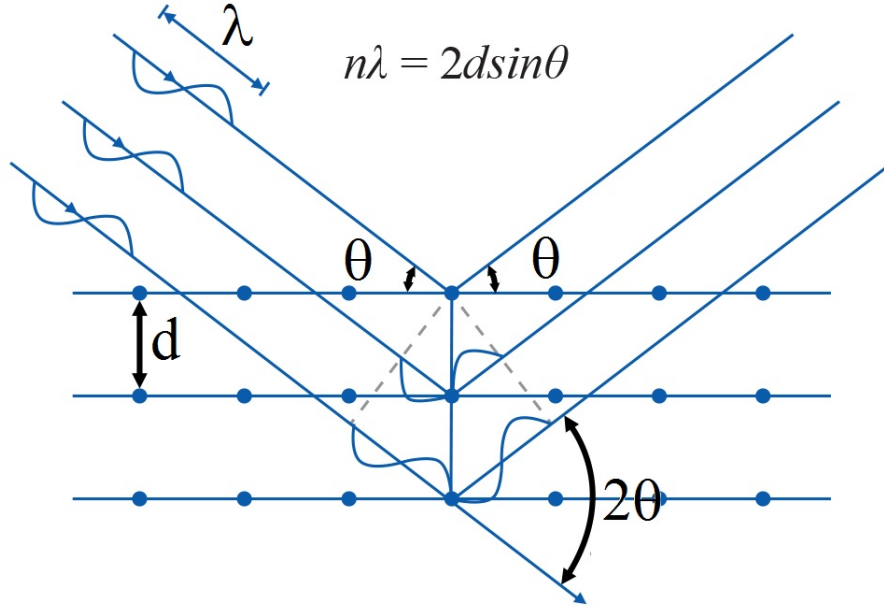


Figura 3.1: Configuración geométrica del experimento de difracción de rayos X.

La configuración más adecuada para caracterizar películas delgadas epitaxiales es la geometría de haz paralelo. En esta configuración, la fuente de RX se coloca en el foco de un espejo de Göbel, de modo que los haces reflejados son paralelos entre sí. Luego de difractar sobre la muestra, son colimados y luego detectados a un ángulo de 2θ con respecto a la radiación incidente (figura 3.2). Una de las ventajas principales de esta geometría es evitar errores sistemáticos y desplazamiento de los picos por problemas de alineación. Además, la longitud de penetración de los rayos es uniforme a lo largo de toda la muestra, lo cual es especialmente útil para películas delgadas. La radiación incidente tiene longitud de onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ y se realizaron barridos $\theta - 2\theta$, con 2θ variando entre 20° y 110° . El patrón de difracción nos permite estimar, en el caso de muestras texturadas en la dirección $[001]$, el parámetro de red correspondiente a la distancia entre planos $(00n)$ y evaluar la existencia de tensiones estructurales, comprensivas o expansivas.

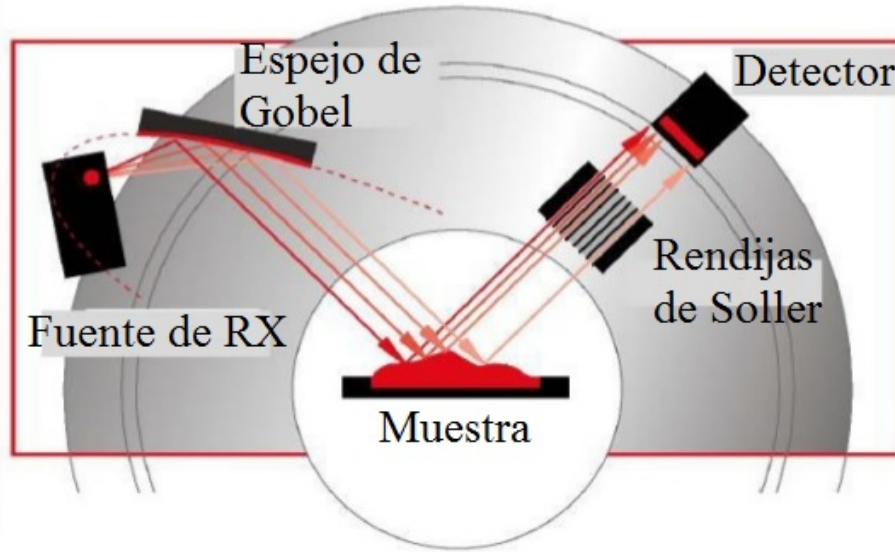


Figura 3.2: Geometría de haz paralelo.

3.2. Reflectometría de rayos X

La reflectometría de rayos X (XRR) fue utilizada para determinar el espesor de películas delgadas de entre 5 nm y 150 nm. También es posible evaluar la rugosidad en la superficie ($\sim nm$) y la densidad del material. A diferencia de la difracción de rayos X, esta técnica no depende de la estructura cristalina del material. En este caso el espectro resultante está determinado por el índice de refracción de los materiales que componen a la película y al sustrato. Un haz monocromático incide sobre la superficie de la muestra a un ángulo θ con respecto a la superficie ($2\theta \leq 6^\circ$), detectándose el haz reflejado. Cuando el haz de intensidad I alcanza una superficie o interfaz entre dos medios con distintos índice de refracción, parte de ella se transmite en T y parte se refleja en R (figura 3.3). Si el ángulo incidente es menor a un cierto ángulo crítico θ_c se produce el fenómeno de reflexión total interna. El índice de refracción para los rayos X es:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (3.2)$$

donde δ y β son los coeficientes de dispersión y absorción respectivamente, que

dependen de la densidad electrónica del material,

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} (Z + f') \frac{N_A}{A} \rho \quad \text{y} \quad \beta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} f'' \frac{N_A}{A} \rho \quad (3.3)$$

donde Z es el número atómico de los átomos, r_0 es el radio de Bohr, f' y f'' son las componentes real e imaginaria del factor de forma atómico, N_A es el número de Avogadro, A es el peso atómico y ρ es la densidad del material.

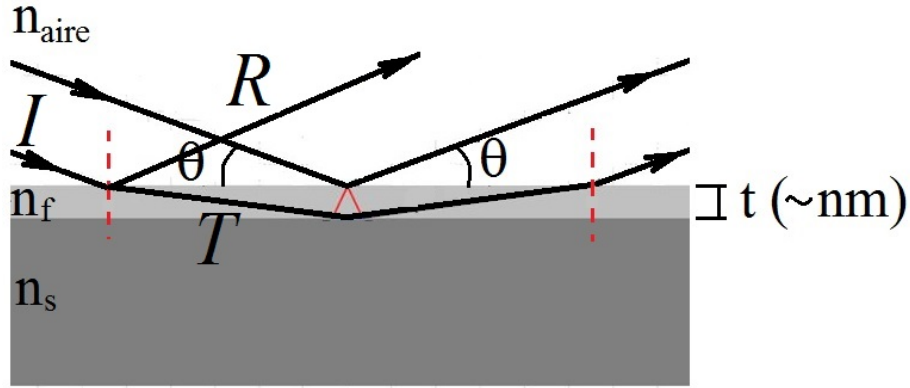


Figura 3.3: Trayectoria del haz de rayos X en la reflectometría.

Si consideramos únicamente la componente dispersiva ($\beta \sim 0$), al aplicar la ley de Snell en la condición de reflexión total interna, donde $n_{aire} = 1$ y $n_f = 1 - \delta$, se obtiene que $\theta_c \sim \sqrt{2\delta}$. Cuando $\theta > \theta_c$, el haz transmitido se refleja en el sustrato y luego se difracta nuevamente en la superficie de la película. Este haz interfiere con el reflejado en la superficie de la película, generando oscilaciones en la intensidad resultante, denominadas franjas de Kiessig. El período de las oscilaciones depende de la diferencia de camino óptico entre los haces, que está determinada por el espesor t de la película. Para el caso de una monocapa con una densidad uniforme, la posición de los máximos de intensidad se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\theta_m^2 \sim m^2 \frac{\lambda^2}{4t^2} + 2\theta_c^2 \quad (3.4)$$

La rugosidad en la superficie de las muestras da lugar a una disminución en la intensidad del haz reflejado por fenómenos de dispersión difusivos. Para estimar la rugosidad de las películas delgadas hace falta complementar el experimento con me-

didadas de *scattering difusivo* [163].

La descripción realizada hasta aquí corresponde a películas delgadas. La aplicación del experimento a heteroestructuras que combinan distintos materiales con densidad y espesores diferentes requieren de cálculos más complejos. El programa *GenX* utiliza un algoritmo de evolución diferencial para el refinamiento de los espectros [20]. Los ajustes se realizan en base a formalismo de Parratt [143], donde luego de cada iteración del proceso de ajuste, el programa calcula un factor de mérito (FOM) que mide la diferencia cuadrática entre la curva experimental y el modelo.

Dado que el espesor está directamente relacionado con la frecuencia con la cual oscila la intensidad del haz difractado, el número de oscilaciones observables, distinguibles del ruido propio de la medición, será fundamental en la incerteza del espesor final.

3.3. Microscopía de Fuerza Atómica

Mapeos de topografía

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permite determinar la morfología de superficies a escala nanométrica. A partir de las imágenes de AFM es posible calcular la rugosidad, distinguir la presencia de partículas y determinar su tamaño, densidad superficial y geometría. Cuando una punta de ~ 10 nm de ancho realiza un barrido sobre la superficie de la película existen fuerzas de interacción Van der Waals, interacciones dipolares y electrostáticas entre la punta y la superficie. La punta está unida a un cantilever que se deflece, debido a las fuerzas de atracción o repulsión, determinadas por la topografía superficial. Para medir la deflexión del cantilever se hace incidir un láser sobre su superficie, que se refleja en un espejo y llega a un detector de 4 secciones (figura 3.4). Los modos de medición mas comunes son el de *contacto continuo* y el de *contacto intermitente* o *tapping*. En el modo de *contacto continuo* la punta permanece en todo momento en contacto con la superficie de la muestra y la fuerza entre la superficie y la muestra es repulsiva. Un sistema retroalimentado permite mantener constante la deflexión de la punta variando su distancia a la superficie. Si bien la técnica permite realizar barridos rápidos y de gran resolución, el contacto continuo aumenta la probabilidad de dañar la punta. En el modo de contacto intermitente o *Tapping*, el cantilever oscila en su frecuencia de resonancia

y entra en contacto con la superficie sólo en su movimiento descendente. Cuando el cantilever atraviesa zonas de la superficie con distinta altura, las fuerzas de interacción modifican la oscilación del cantilever. Mediante un sistema retroalimentado se determina la distancia entre la punta y la superficie en base a la tensión necesaria para mantener al cantilever oscilando a la frecuencia de resonancia. Este modo tiene un mejor resolución lateral pero se requiere más tiempo para realizar un barrido que en el modo contacto.

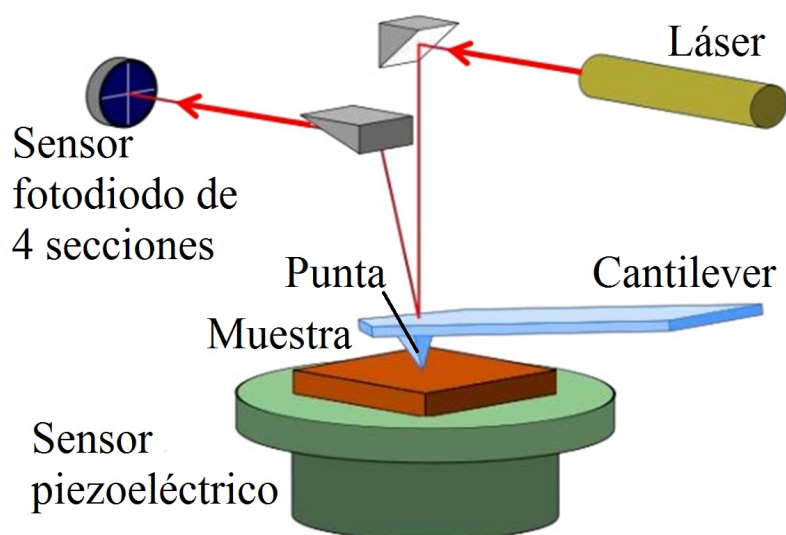


Figura 3.4: Componentes principales del microscopio de fuerza atómica.

Mapeos de conductividad eléctrica

El uso de puntas conductoras permite realizar, en modo de *contacto continuo* un mapeo de la corriente que circula por ella desde la muestra. Para obtener los mapas de conductividad se mide la corriente que circula a través de la punta al aplicar una tensión constante entre la punta y la muestra, donde esta última se conecta a tierra. La técnica de Conductividad por Microscopía de Fuerza Atómica (C-AFM) permite entonces obtener simultáneamente mapas de topografía y conductividad eléctrica. También se pueden adquirir curvas I-V a nivel local, manteniendo a la punta fija en una posición. En este caso el microscopio realiza un barrido en tensión y mide la corriente que circula a través de la barrera. Esta técnica se empleó para determinar las propiedades eléctricas superficiales de las películas de manganitas de bajo dopaje.

3.4. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite obtener imágenes de la sección transversal de un material con resolución atómica a partir de la difracción de un haz de electrones que lo atraviesa. Un haz paralelo de electrones es emitido por un filamento y enfocado por una serie de lentes condensadoras. Luego de atravesar la muestra, el haz difractado pasa por un sistema de lentes objetivo para ser finalmente proyectado en la pantalla fluorescente o en una cámara CCD, donde se forma una imagen. Esta imagen es sensible a la estructura cristalina del material. El principio físico en que se basa esta técnica es la difracción de electrones y la resolución está determinada por su longitud de onda.

En el caso de la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), se utiliza tanto el haz transmitido como el dispersado para crear un patrón de interferencia, denominado contraste de fase. Para ello cuenta con un monocromador y un corrector de aberración de Cesio, que mejora la resolución del TEM convencional. La muestra es una lámina de espesor nanométrico (~ 100 nm) que se extrae de la película mediante distintos procesos de pulido.

Existe otro tipo de microscopía electrónica en la que un haz de electrones *enfocado* barre la superficie de la muestra (figura 3.5). Esta técnica se conoce como microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM) y permite realizar un análisis químico del material con resolución atómica. Esta microscopía es compatible con técnicas analíticas como la imagen en campo oscuro a grandes ángulos con contraste atómico (HAADF), espectroscopía de rayos X dispersados (EDX) y espectroscopía de pérdida de energía de electrón (EELS). En las imágenes que se obtienen con el modo STEM-HAADF, el detector anular que colecta el haz dispersado tiene ~ 30 miliradianes de radio y se encuentra fuera del camino del haz transmitido. Por lo tanto, sólo los átomos más pesados alcanzan a dispersar el haz hasta este detector y en consecuencia el contraste de la imagen dependerá del número atómico Z del elemento. Esto significa que los átomos más pesados se verán más luminosos que los livianos.

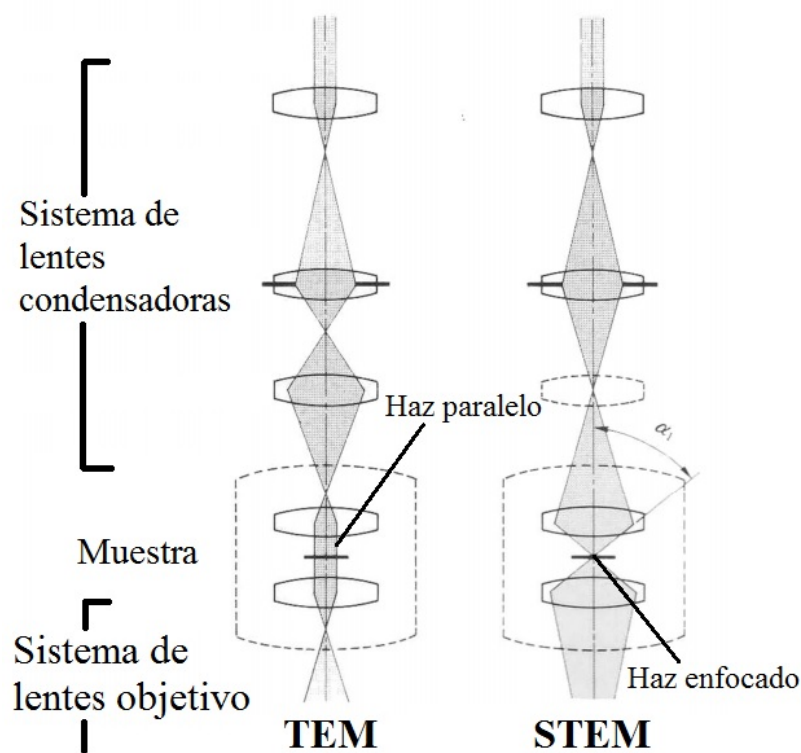


Figura 3.5: Componentes principales del microscopio de fuerza atómica.

Espectroscopía de pérdida de energía de electrón

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) mide la variación de la energía cinética del electrón luego de interactuar con la muestra. Se utiliza para determinar la composición química del material y el estado de oxidación de los iones que lo conforman. La resolución espacial depende del equipo y puede llegar a ser menor a 10 Å. Una fracción de los electrones que atraviesan la muestra pierden energía al ser dispersados inelásticamente dentro de ella. La interacción con los electrones deja a los átomos del material en un estado excitado que luego decae emitiendo fotones, rayos X o electrones Auger. Las excitaciones de los estados ligados ocurren cuando los electrones de las capas internas son promovidos hacia un nivel desocupado de mayor energía. La energía necesaria para excitar a un electrón entre dos niveles de energía es característica de cada elemento particular. Es por este motivo que la técnica permite distinguir las especies atómicas en el material. Es importante

destacar que EELS es especialmente útil para detectar átomos livianos, cuyos bordes de absorción suelen estar bien definidos y ser experimentalmente accesibles.

En esta tesis se utilizaron las facilidades de microscopía que brinda el Instituto de Nanociencias de Aragón, bajo la supervisión de la Dra. Myriam Aguirre. Las imágenes de HAADF-STEM se hicieron en un FEI Titan G2 Analítico (Low base) a 300 keV y con una corrector de aberración esférica CESCOR *Cs-probe* (CEOS Company). Para realizar las medidas de EELS, este mismo equipo cuenta con un filtro de energía Gatan Tridiem 866 ERS. La resolución en energía de los espectros es de 0,14 eV.

Los espectros se analizaron mediante el programa *Digital Micrograph*, de la Compañía Gatan. También se estudiaron mapas de tensiones, calculados a partir de las imágenes obtenidas por STEM. Para ello, se utilizó el programa *General Phase Analysis* (GPA) [78].

3.5. Medidas de transporte eléctrico

Las medidas de transporte con corriente aplicada en el plano de las muestras se realizaron en configuración de 4 puntas con el método de Van Der Pauw [201]. Sobre una lámina homogénea y libre de huecos de espesor t se realizan cuatro contactos M , N , O y P en posiciones arbitrarias de la periferia, como se muestra en la figura 3.6(a). Si se aplica una corriente i_{MN} entre los contactos M y N y se mide la caída de tensión entre los contactos O y P , se define la resistencia $R_{MN,OP}$ como:

$$R_{MN,OP} = \frac{V_P - V_O}{i_{MN}} \quad (3.5)$$

De igual forma se define $R_{NO,PM}$,

$$R_{NO,PM} = \frac{V_M - V_P}{i_{NO}} \quad (3.6)$$

El método de Van der Pauw permite calcular la resistividad ρ a partir de la ecuación:

$$\exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{NO,PM}\right) + \exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{MN,OP}\right) = 1 \quad (3.7)$$

La ecuación anterior se simplifica si la muestra posee una línea de simetría, como se esquematiza en la figura 3.6(b). Si M y O se disponen sobre la línea de simetría y N y P se ubican en posiciones simétricas con respecto a esta línea se cumple que $R_{MN,OP} = R_{NO,PM}$ y en estas condiciones, la resistividad ρ se calcula como:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} R_{MN,OP} \quad (3.8)$$

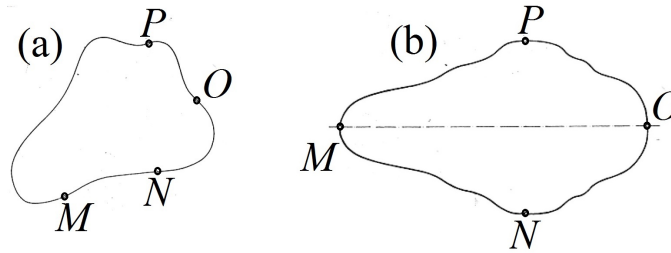


Figura 3.6: Configuración de Van der Pauw en muestras (a) sin simetría y (b) con una línea de simetría.

En nuestro caso las muestras son rectangulares o cuadradas de lados a y b y los contactos se disponen como se muestra en la figura 3.7.

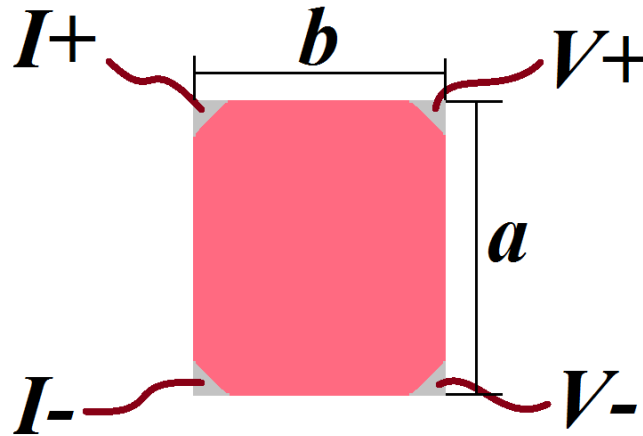


Figura 3.7: Configuración de Van der Pauw para muestras rectangulares.

Las medidas se hicieron en un cryostato con circuito cerrado de Helio gaseoso

ARS DE-202. Se utilizaron una fuente de corriente AC-DC Keithley modelo 6221 y un nanovoltímetro Keithley 2182 para la medida de voltaje a través de la muestra. La polaridad de la corriente fue invertida en un ciclo de tres etapas para eliminar potenciales de contacto [84].

3.6. Medidas de propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de las películas y multicapas fueron estudiadas a través de medidas de magnetometría: magnetización en función de campo magnético y temperatura. Estas fueron realizadas en magnetómetros de muestra vibrante y tipo SQUID. El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) se basa en la ley de Faraday. Se hace oscilar a la muestra en estudio entre bobinas sensoras. La variación de flujo magnético entre las bobinas induce un voltaje en ellas que es proporcional al momento magnético de la muestra. En esta tesis se utilizaron dos equipos que funcionan con este principio, un VSM Versalab de Quantum Design con un campo magnético máximo de 3 T, que funciona entre 50 K y 400 K (Dpto. Materia Condensada, CAC) y un PPMS del mismo fabricante, que alcanza temperatura de 4,2 K y campos magnéticos de 14 T (CBPF, Rio de Janeiro Brasil, colab. J.P. Sinnecker). El Versalab se encuentra en el Centro Atómico Constituyentes y el PPMS pertenece al Centro Brasileiro de Investigaciones Físicas (Rio de Janeiro, Brasil), a cargo del Dr. João Paulo Sinnecker.

El magnetómetro SQUID, por otro lado, consta de bobinas superconductoras capaces de detectar pequeños campos magnéticos por efecto Josephson. El equipo utilizado es un MPMS de Quantum Design, que trabaja en un rango de 4 K a 400 K, alcanza campos magnéticos de hasta 7 T y tiene una resolución de 10^{-7} emu.

3.7. Técnicas de radiación synchrotron

El estudio de los efectos de interfaces y superficies sobre las propiedades electrónicas y magnéticas se realizó a través de técnicas de radiación synchrotron. Los experimentos comprenden técnicas de absorción de rayos X, dicroísmo magnético circular y lineal que se llevaron a cabo en la facilidad de radiación synchrotron UE46_PGM-1

disponible en Bessy/HBZ (Berlin, Alemania). A continuación se describen las principales características de estas técnicas experimentales para comprender la física de las medidas realizadas y presentadas en el capítulo 6.

3.7.1. Espectroscopía de absorción de rayos X

La espectroscopía de rayos X (XAS) consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromático, de energía $h\nu$ sobre la muestra a un ángulo determinado. Al incidir sobre la muestra, los electrones que ocupan los niveles internos absorben la energía del fotón incidente y son excitados hacia estados desocupados en la banda de conducción, para luego decaer a niveles fundamentales liberando energía (figura 3.8(a)). Esta energía se libera por radiación fluorescente, *Fluorescence Yield*, o por emisión de electrones Auger, *Total electron Yield* o TEY. El modo TEY es sensible a las superficies puesto que la longitud de escape de los electrones es del orden del $\sim$ nm. Los espectros XAS consisten en la medición de foto-electrones emitidos en un rango de energía determinado a partir de un umbral de energía, característico de los distintos elementos. Este umbral o borde de absorción le brinda a la técnica su especificidad elemental. El número de electrones detectados será proporcional al número de estados desocupados en la banda de conducción del elemento bajo estudio, lo que provee información sobre su estado de oxidación.

En particular, las propiedades magnéticas de los metales de transición dependen de los orbitales 3d, caracterizados a través del borde L de absorción. La absorción del Mn , por ejemplo, vinculada a los electrones 3d tiene dos picos característicos, L_2 y L_3 vinculados a excitaciones desde los niveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ hacia estados desocupados en el nivel 3d. Debido a la interacción espín-órbita, el momento de espín $\mathbf{s}$ y el momento orbital $\mathbf{l}$ en los estados $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ se acoplan en forma antiparalela ($\mathbf{l}-\mathbf{s}$) y paralela ($\mathbf{l}+\mathbf{s}$) respectivamente. Las reglas de selección dipolar o regla de oro de Fermi determinan la configuración final $2p^5 3d^{n+1}$ que se obtiene a partir del estado inicial $2p^6 3d^n$, según la probabilidad de transición.

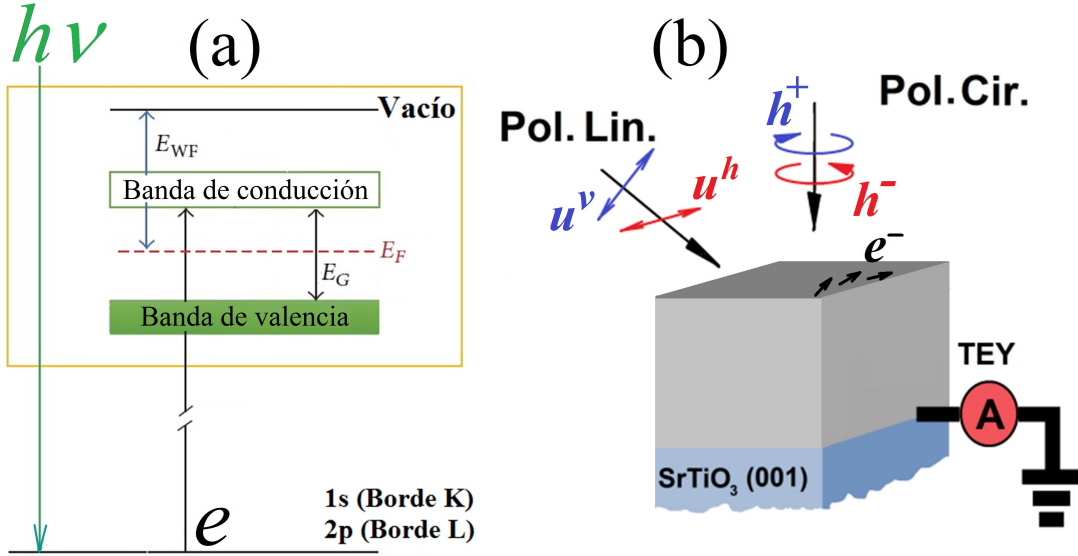


Figura 3.8: (a) Proceso de excitaciones electrónicas en una experimento de XAS, donde E_{WF} es la función trabajo, E_G es el *gap* de energía entre la banda de valencia y la de conducción y E_F es la energía de Fermi. (b) Esquema experimental para medir en modo TEY.

Los espectros se midieron en el borde L del Mn , comprendido entre 630 eV y 670 eV y en el borde K del O , entre 525 eV y 555 eV con radiación polarizada circularmente y linealmente. En el primer caso, el haz incide de forma perpendicular a la superficie de la muestra y en el segundo, incide con un ángulo de 30° con respecto a la superficie de la muestra. En la figura 3.8(b) se muestra un esquema con la geometría experimental. Los espectros fueron desplazados y reescalados de modo que la intensidad en el rango 630-635 eV (Mn) y 525-530 eV (O) sea nula y que la intensidad en 670 eV (Mn) y 555 eV (O) sea igual a uno. Se definen como PCD (PCI) a los espectros de absorción que se obtienen cuando incide radiación circularmente polarizada con helicidad h^+ (h^-). Análogamente, PH (PV) se refieren a los espectros de absorción que se obtienen cuando la dirección del campo eléctrico u^h (u^v) de la polarización incidente es paralela (perpendicular) al plano. Por ejemplo, para el Mn la intensidad XAS_{Mn} se puede definir a partir de los espectros obtenidos con polarización circular lineal como,

$$XAS_{Mn} = \frac{PCD + PCI}{\int_{630 \text{ eV}}^{670 \text{ eV}} (PCD + PCI) dE} \quad (3.9)$$

o

$$XAS_{Mn} = \frac{PH + PV}{\int_{630 \text{ eV}}^{670 \text{ eV}} (PH + PV) dE} \quad (3.10)$$

Todas las medidas se hicieron en presencia de un campo magnético de 1 T aplicado en la dirección de la radiación incidente. Se utilizó el instrumento UE46_PGM-1 que forma parte de las facilidades experimentales que ofrece el Centro Helmholtz de Berlín “BESSY” (Alemania).

3.7.2. Dicroísmo circular magnético

El dicroísmo circular magnético (XMCD) mide la dependencia del espectro de absorción XAS con la helicidad de la polarización circular incidente en el material. Este proceso se puede dividir en dos etapas. En la primera etapa, el momento angular de la radiación circularmente polarizada se transfiere al fotoelectrón que ocupa el nivel 2p. Consideremos por ejemplo el proceso de absorción en el borde L_3 . Cuando la helicidad del haz incidente es positiva $\mathbf{h}^+$, el momento angular del fotón se transfiere con mayor probabilidad a los electrones con espín $\downarrow$ del nivel $2p_{3/2}$ debido a que $\mathbf{s}$, $\mathbf{l}$ y $\mathbf{h}^+$ son paralelos entre sí, como se indica en la figura 3.9(a). Si por el contrario la helicidad es negativa $\mathbf{h}^-$, el fotón incidente promueve la excitación de los electrones en el nivel $2p_{3/2}$ con espín $\uparrow$, según se muestra en la figura 3.9(b). La segunda etapa del proceso concierne al estado final de la transición, que conserva el espín del fotoelectrón. Si la banda 3d del átomo está polarizada en espín y el número de estados disponibles en el nivel de Fermi con espín $\uparrow$ es mayor al número de estados con espín $\downarrow$, entonces la absorción en el borde L_3 con helicidad $\mathbf{h}^-$ será mayor a la absorción con helicidad $\mathbf{h}^+$. A diferencia del borde L_3 , en el borde L_2 $\mathbf{h}^+$ ($\mathbf{h}^-$) es antiparalelo al espín $\downarrow$ ($\uparrow$) y por ende la absorción con helicidad $\mathbf{h}^+$ será mayor que la correspondiente a la helicidad $\mathbf{h}^-$. Un ejemplo de los espectros de absorción PCD y PCI en el borde L del Mn se muestra en la figura 3.9(c). En este sentido la banda de valencia, desdoblada en espín $\uparrow$ y $\downarrow$ del ion magnético actúa como un analizador de espín del fotoelectrón excitado. La intensidad será proporcional al número de

huecos en un determinado canal de espín. La amplitud XMCD se define a partir de los espectros de absorción como:

$$XMCD = \frac{PCD - PCI}{PCD + PCI} \quad (3.11)$$

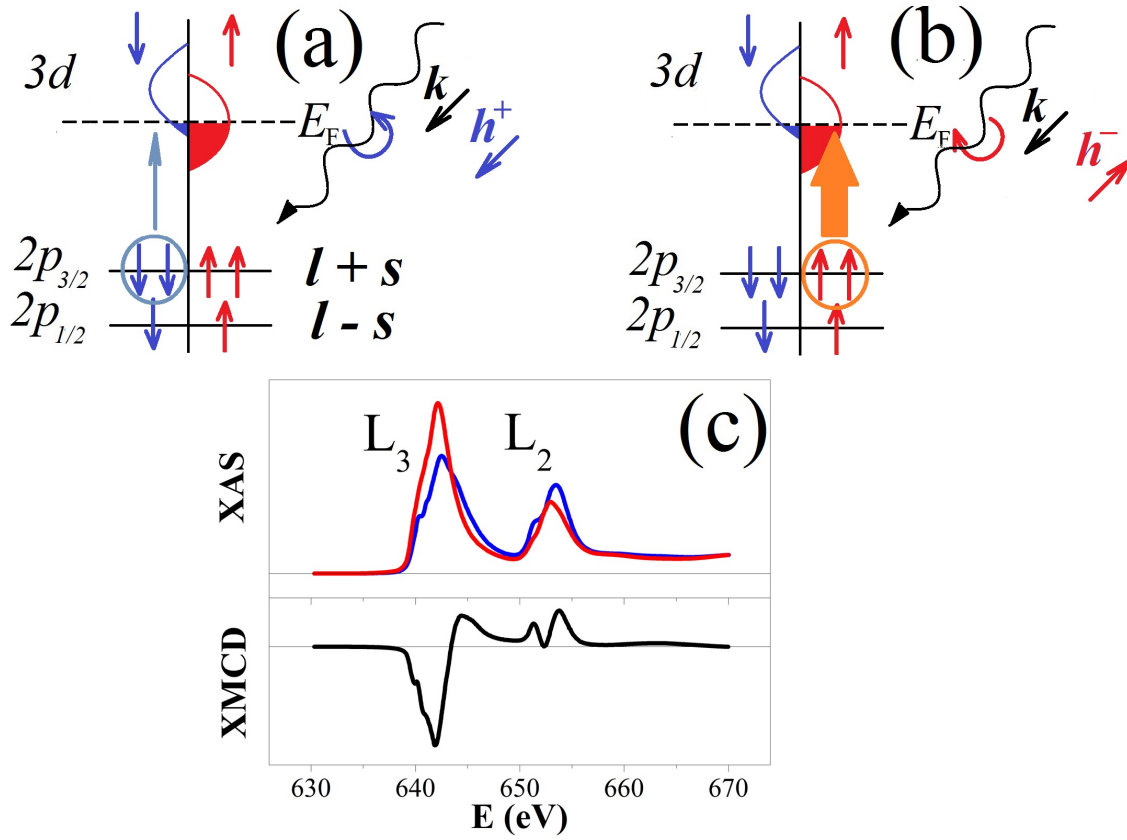


Figura 3.9: Proceso de absorción $2p \rightarrow 3d$ de un haz polarizado circularmente con helicidad (a) positiva h^+ y (b) negativa h^- . (c) En el panel superior se muestran los espectros de absorción PCD (—) y PCI (—) y en el inferior el espectro XMCD.

La amplitud XMCD en el borde L del Mn se muestra en el panel inferior de la figura 3.9(c). Esta amplitud depende del $\cos(\theta)$, donde θ es el ángulo entre la helicidad $h^{+/-}$ y el espín s . Por lo tanto, el máximo dicroísmo se observa si la polarización incidente y la magnetización son paralelas o antiparalelas.

3.7.3. Dicroísmo lineal

En el dicroísmo lineal (XLD) influyen contribuciones de origen eléctrico y magnético. En el primer caso, la absorción de la radiación linealmente polarizada es proporcional al número de estados desocupados a lo largo de la dirección determinada por el campo eléctrico del haz incidente. Consideremos la geometría que se muestra en la figura 3.11(a) en la cual existe una preferencia de ocupación del orbital orientada en la dirección z . Si el campo eléctrico del haz incidente $\mathbf{u}_v$ es paralelo al eje z , la intensidad de la absorción será menor que en el caso en que el campo eléctrico $\mathbf{u}_h$ se orienta perpendicular al eje z . Es decir que la absorción de rayos X polarizados linealmente depende de la distribución espacial de carga en el ion analizado. Si la muestra es una película delgada y el orbital ocupado es perpendicular al plano de la película, el dicroísmo XLD se calcula como:

$$XLD = \frac{PH - PV}{PH + PV} \quad (3.12)$$

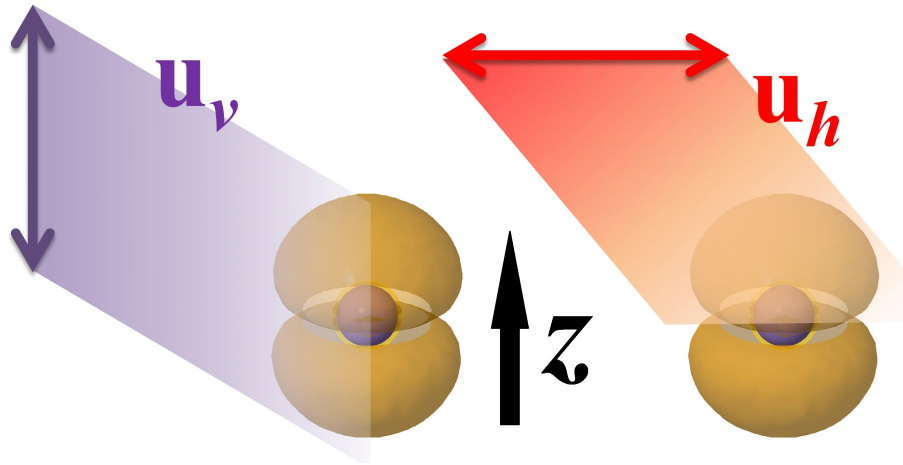


Figura 3.10: Contribución eléctrica en el proceso de absorción con luz linealmente polarizada.

En el panel superior de la figura 3.11(b) se muestra un ejemplo de los espectros de absorción PH y PV y en el inferior se puede ver el dicroísmo, definido a partir de la ecuación 3.12. Esta anisotropía puede provenir de enlaces químicos o potenciales

electrostáticos y a la intensidad resultante se la conoce como XLD natural, ya que mide la preferencia de ocupación orbital en un ion determinado [10].

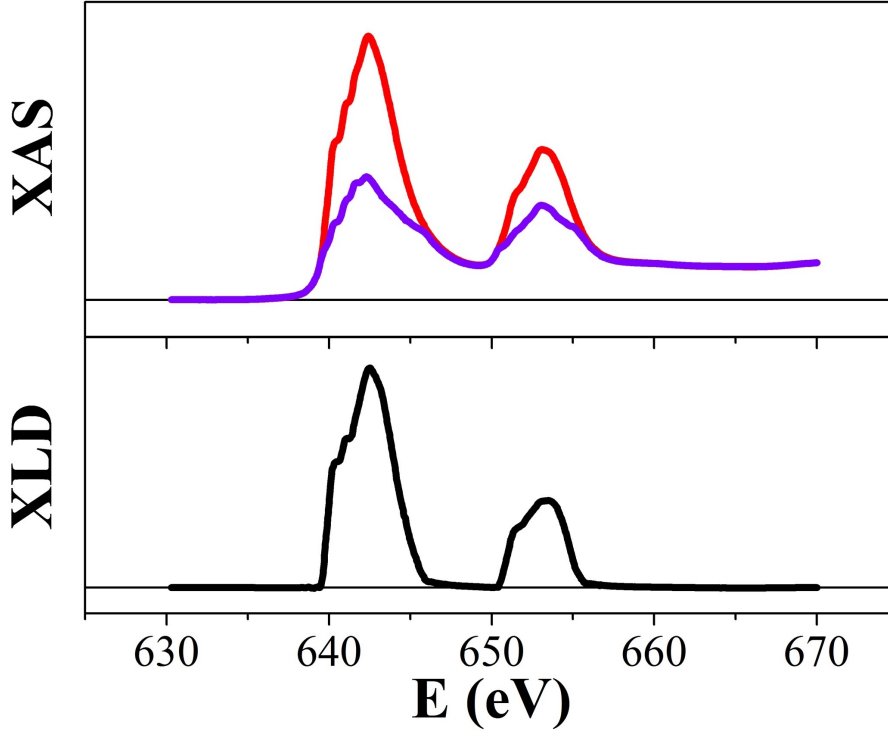


Figura 3.11: Espectros de absorción PH (—) y PV (—) y espectro XLD natural (—).

La contribución magnética proviene del acoplamiento espín-órbita y permite determinar la dirección $\mathbf{A}$ en la cual se orientan los espines. Si θ es el ángulo entre los momentos magnéticos y el campo eléctrico $E_{\parallel}$ del haz incidente (figura ??), la absorción con PV será,

$$PV \propto \langle M^2 \rangle \cos^2 \theta \quad (3.13)$$

En base a la definición dada por la ecuación 3.12, el dicroismo lineal magnético (XMLD) resulta,

$$XMLD \propto \langle M^2 \rangle (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) \quad (3.14)$$

A diferencia del XMCD, es únicamente sensible a contribuciones axiales y por tanto es posible estudiar antiferromagnetismo. Para determinar de manera independiente las componentes magnéticas y eléctricas se realizan experimentos a distintas temperaturas. Es de esperar que la contribución natural no presente una variación con temperatura, a diferencia de la magnética. [6, 8].

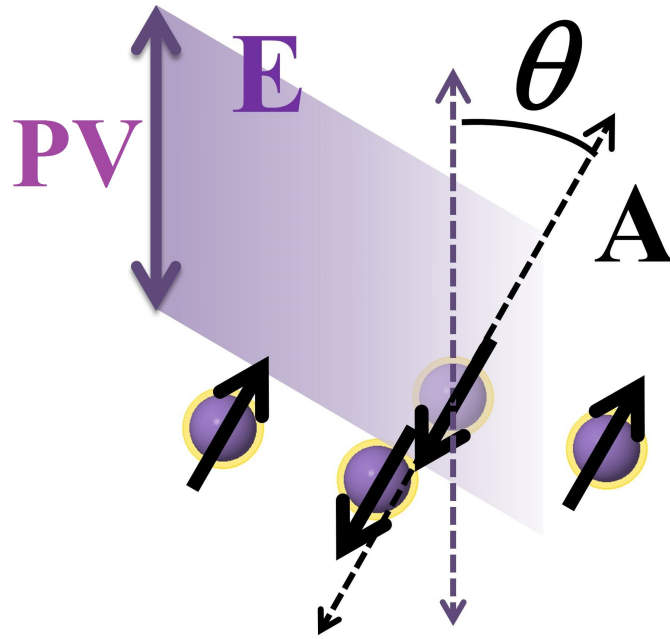


Figura 3.12: Contribución magnética al dicroísmo lineal.

Parte I

Efectos de tamaño e interfaces en películas delgadas de manganitas

Capítulo 4

Efectos de tamaño en películas delgadas de LS_xMO

En este Capítulo se describen los efectos de confinamiento en películas delgadas de manganitas cuya composición nominal es $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LS_xMO), donde $x = 0,04$ o $x = 0,1$. Se hace especial énfasis en las modificaciones estructurales, magnéticas y de transporte que sufren estos materiales a medida que el espesor de las películas disminuye desde ~ 30 nm hasta ~ 1 nm de espesor. Las muestras analizadas en este Capítulo fueron crecidas con el equipo *LDM*. Para identificarlas con mayor facilidad, la nomenclatura será de la forma $LS_xMO(t)$, donde t es el espesor de la película (en nm) y LS_xMO es la composición nominal de la manganita. Por ejemplo, la muestra de 32,9 nm de $La_{0,96}Sr_{0,04}MnO_3$ se denomina $LS_{0,04}MO(32,9)$. En la sección 4.1 se muestra la caracterización estructural, en la sección 4.2 se describe el comportamiento magnético y en la sección 4.3 se trata el transporte eléctrico de la serie de muestras $LS_{0,04}MO(t)$. El estudio descripto hasta aquí se hizo sobre cuatro muestras con espesores de 32,9 nm, 8,8 nm, 3,3 nm y 0,9 nm. En la sección 4.4 se realiza un estudio comparativo en función del contenido de *Sr* en muestras con espesores similares. Para ello se crecieron películas delgadas de 38,9 nm, 4 nm y 1 nm de espesor por ablación laser, a partir de un blanco de composición nominal $LS_{0,1}MO$.

4.1. Caracterización estructural

En la figura 4.1 se muestran las reflectometrías obtenidas para las muestras $LS_{0,04}MO(32, 9)$, $LS_{0,04}MO(8, 8)$ y $LS_{0,04}MO(3, 3)$, junto con sus correspondientes ajustes. En el caso de las muestras más gruesas, las curvas fueron ajustadas considerando dos modelos (ajuste 1 y ajuste 2). El ajuste 1 supone una monocapa con densidad uniforme a lo largo del eje $[001]$, mientras que el ajuste 2 considera una variación en la densidad en las capas cercanas a la superficie (densidad inhomogénea).

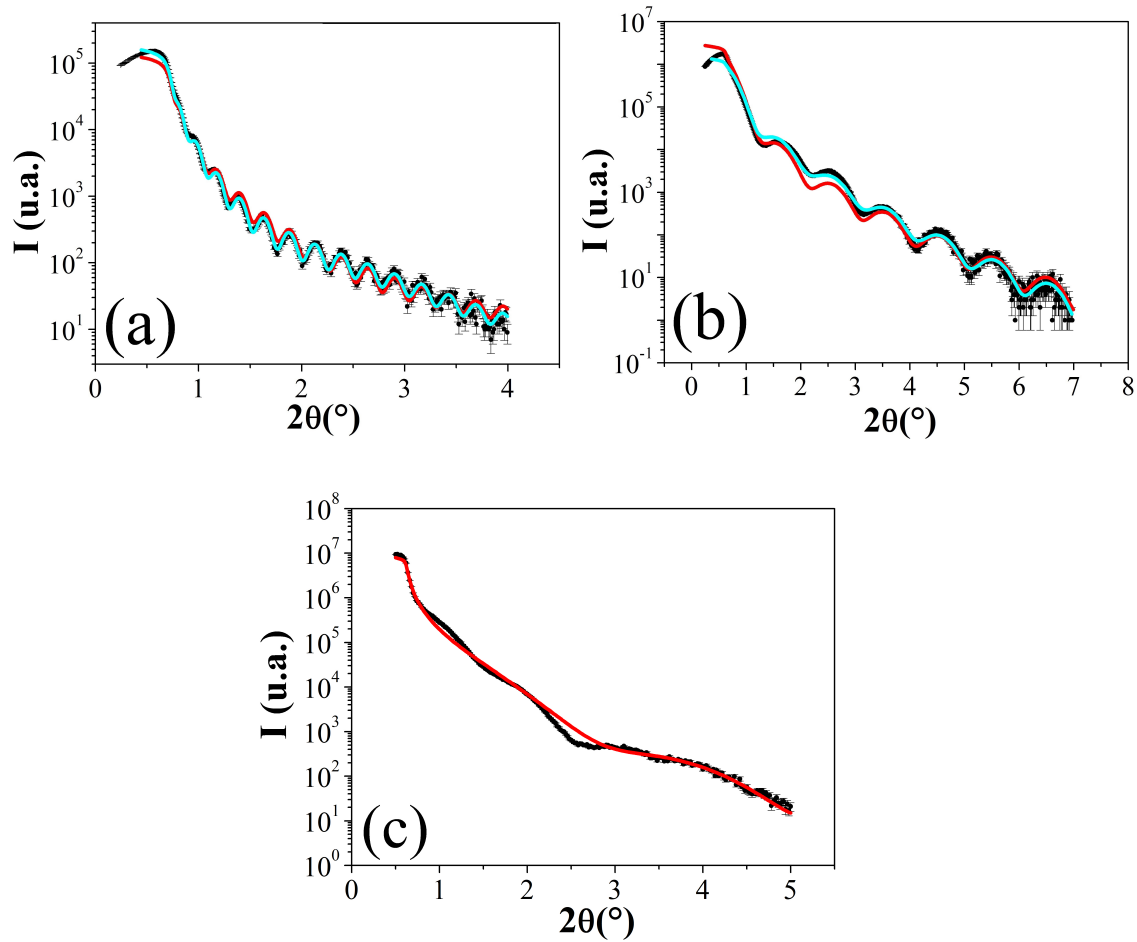


Figura 4.1: Reflectometría de las muestras $LS_{0,04}MO(32, 9)$ (a), $LS_{0,04}MO(8, 8)$ (b) y $LS_{0,04}MO(3, 3)$ (c) (●), junto con los ajustes 1 (—) y 2 (—) obtenidos mediante GenX.

El espesor total de las muestras obtenido con ambos modelos de ajuste es el mismo. Sin embargo, si se comparan los factores de mérito (FOM) obtenidos a partir de los ajustes 1 y 2, se encuentra que el modelo que considera una inhomogeneidad en la densidad reproduce mejor los resultados experimentales. En efecto, se infiere que en la superficie de las muestras puede existir un gradiente de densidades con un espesor de aproximadamente 2 nm. En el cuadro 4.1 se muestran los espesores t_M encontrados a partir del ajuste 1 y la velocidad de crecimiento v_c (en Å/pulso) para cada muestra. Se puede ver que la velocidad de crecimiento obtenida para las muestras de $LS_{0,04}MO(32,9)$ y $LS_{0,04}MO(8,8)$ es prácticamente la misma y se incrementa levemente para la muestra de $LS_{0,04}MO(3,3)$. En las reflectometrías de las muestras más gruesas se puede observar una mayor cantidad de oscilaciones y por ende la determinación del espesor resulta más precisa que la obtenida para la muestra de $LS_{0,04}MO(3,3)$. En consecuencia, para calcular el espesor de las muestras $LS_{0,04}MO(3,3)$ y $LS_{0,04}MO(0,9)$ asumimos que la velocidad de crecimiento no cambia con el espesor y utilizamos el valor de v_c obtenido para la muestra más gruesa ($v_c = (0,236 \pm 0,002)$ Å/pulso). Estos son los valores t_C que se muestran en el cuadro 4.1. Además, este criterio nos permite calcular el espesor de la muestra $LS_{0,04}MO(0,9)$, que no es posible de medir mediante la reflectometría.

Muestra	Pulsos	t_M (nm) ($\pm 0,3$)	$\delta_{LS_{0,04}MO}$ (g/cm^3)	v_c (Å/pulso)	t_C (nm)	FOM (u.a.)
$LS_{0,04}MO(32,9)$	1392	32,9	7,1	$0,236 \pm 0,002$	-	0,13
$LS_{0,04}MO(8,8)$	371	8,8	9,56	$0,237 \pm 0,002$	8,8	0,17
$LS_{0,04}MO(3,3)$	139	3,5	7,0	$0,252 \pm 0,002$	3,3	0,07
$LS_{0,04}MO(0,9)$	37	-	-	-	0,9	-

Cuadro 4.1: Espesores y densidades derivados del ajuste de las reflectometrías mediante el programa GenX, suponiendo una capa con densidad uniforme. t_M es el espesor calculado a partir de la reflectometría, v_c es la velocidad de crecimiento y t_C es el espesor calculado a partir del número de pulsos y de la v_c de la muestra $LS_{0,04}MO(32,9)$. El factor de merito (FOM) cuantifica la bondad del ajuste.

Si bien la muestra $LS_{0,04}MO(8,8)$ presenta valores para la densidad mayores a los esperados para este tipo de materiales, hay que tener en cuenta que para el cálculo de la densidad se supuso en todos los casos que la composición de las capas

coincide con el valor nominal. Variaciones en la estequiometría (vacancias de oxígeno o distinta relación entre el La y el Sr), pueden dar lugar a variaciones significativas en el valor final de la densidad. Estos resultados sugieren que la composición de las películas puede no ser uniforme a lo largo del eje $[001]$ y predicen la existencia de un gradiente en la densidad cerca de la superficie. Este gradiente puede ser determinante para las propiedades magnéticas de las muestras de espesor menor a 8,8 nm, ya que la proporción entre el espesor característico encontrado para el gradiente de densidades ($\sim 2 \text{ nm}$) y el espesor total comienza a ser significativa.

En la figura 4.2(a) se muestra el espectro de difracción de rayos X de la muestra $\text{LS}_{0,04}\text{MO}(32,9)$, en el que sólo se distinguen los picos correspondientes a la reflexiones $(00n)$ del sustrato. Se espera que los picos de Bragg del sustrato y de la manganita se encuentren en ángulos cercanos para cada orden $(00n)$, dado que sus parámetros de red son muy similares. La ausencia de otros picos demuestra que la película de 32,9 nm crece sobre el sustrato con una orientación preferencial en $(00n)$.

En base a este resultado, se infiere que las muestras más finas el crecimiento epitaxial se mantiene. Para poder discernir entre los picos del sustrato y los de la película se repitieron los barridos alrededor de los picos (001) y (002) . En las figuras 4.2(b) y (c) se pueden ver los picos correspondientes a las muestras $\text{LS}_{0,04}\text{MO}(32,9)$ y $\text{LS}_{0,04}\text{MO}(8,8)$, donde se distingue el pico correspondiente a la manganita F del pico perteneciente al sustrato S . Los parámetros de red calculados a partir de la ley de Bragg son $c = (3,911 \pm 0,002) \text{ \AA}$ para la $\text{LS}_{0,04}\text{MO}(32,9)$ y $c = (3,91 \pm 0,002) \text{ \AA}$ para la $\text{LS}_{0,04}\text{MO}(8,8)$. De aquí se deduce que la tensión que ejerce el sustrato sobre la manganita es compresiva, donde $c > a$ y $\delta > 0$. Suponiendo que el parámetro de red en volumen es $a_{ps} = 3,92 \text{ \AA}$ (cuadro 1.1), la deformación de la estructura es $\epsilon = -0,2\%$ para la $\text{LS}_{0,04}\text{MO}(32,9)$ y $\epsilon = -0,3\%$ para la $\text{LS}_{0,04}\text{MO}(8,8)$. Los parámetros de red de las muestras son indistinguibles (al menos para esta resolución) y muestran que el tamaño de la celda unidad para estos espesores no se modifica apreciablemente.

Cabe destacar que estas observaciones no son extensibles para las muestras más finas, donde la influencia de las interfaces es mayor y la estequiometría del material se puede ver afectada.

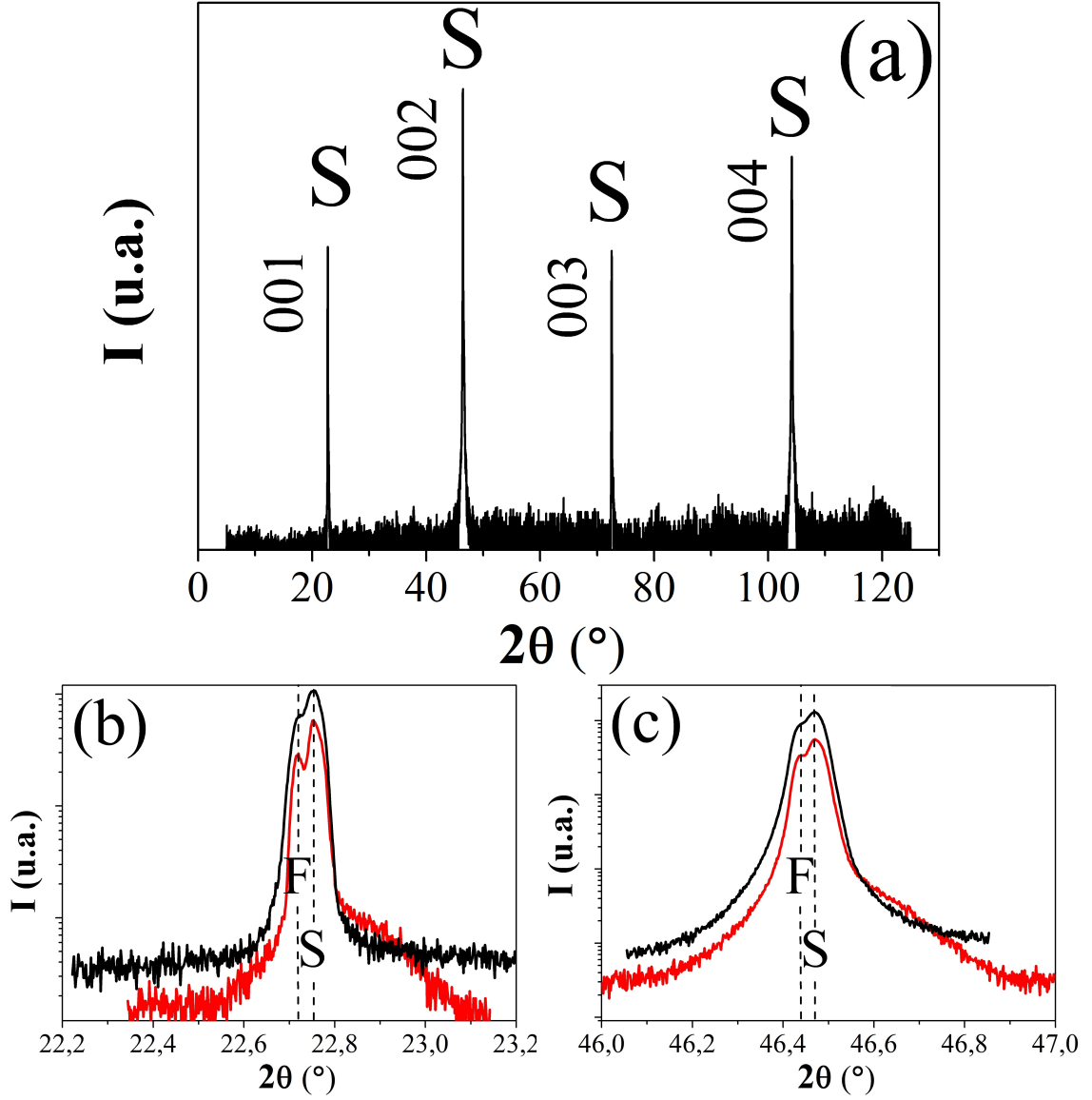


Figura 4.2: (a) Espectro XRD de la muestra $LS_{0.04}MO(32,9)$. Se indican las reflexiones correspondientes al sustrato S para cada orden (00n). En (b) y (c) se muestran los espectros alrededor de los picos (001) y (002) respectivamente, de las muestras $LS_{0.04}MO(32,9)$ (—) y $LS_{0.04}MO(8,8)$ (—). Las líneas discontinuas S y F distinguen los picos del sustrato de los picos que corresponden a la manganita.

4.2. Comportamiento Magnético

En películas delgadas las propiedades magnéticas intrínsecas como la magnetización, la temperatura de Curie o la anisotropía magnética dejan de ser propias del material y pasan a depender del espesor de la película. Esto se debe a efectos de tensiones inducidas por el sustrato y a efectos de ruptura de simetría, que ocurren tanto en la interfaz con el sustrato como en la superficie de la película. Junto con los efectos de confinamiento propios de las películas delgadas, los óxidos de metales de transición agregan una complejidad adicional, dada la interrelación entre los grados de libertad estructurales, magnéticos y orbitales. Además, para el caso de las películas delgadas de manganitas de bajo dopaje LS_xMO hay que considerar que las propiedades magnéticas son sensibles a efectos de desorden (contenido de vacancias de oxígeno, vacancias catiónicas, dopaje de Sr), que son intrínsecos a los materiales dopados.

En la figura 4.3 se muestran las curvas de histéresis obtenidas a 4 K de películas delgadas de composición nominal $LS_{0.04}MO$ con distintos espesores y con el campo magnético aplicado en el plano de las películas, junto con la curva de histéresis correspondiente al blanco utilizado para crecer las muestras. Los ciclos se muestran normalizados por la magnetización de saturación (M/M_s) para facilitar su comparación.

El blanco presenta una $M_s = 1,57 \mu_B/Mn$, marcadamente menor a la magnetización de saturación de las películas, que en todos los casos es mayor a $M_s = 3,7 \mu_B/Mn$. Otra característica importante a destacar es la diferencia en la inversión de la magnetización entre las películas delgadas y el blanco. La contribución más importante a la anisotropía magnética en el blanco es la anisotropía magnetocristalina. Al ser policristalino esta contribución no da lugar a una orientación preferencial. En cambio, en películas delgadas además de la contribución magnetocristalina hay que considerar la anisotropía de forma, que da lugar a un plano de fácil magnetización coincidente con el plano de las películas.

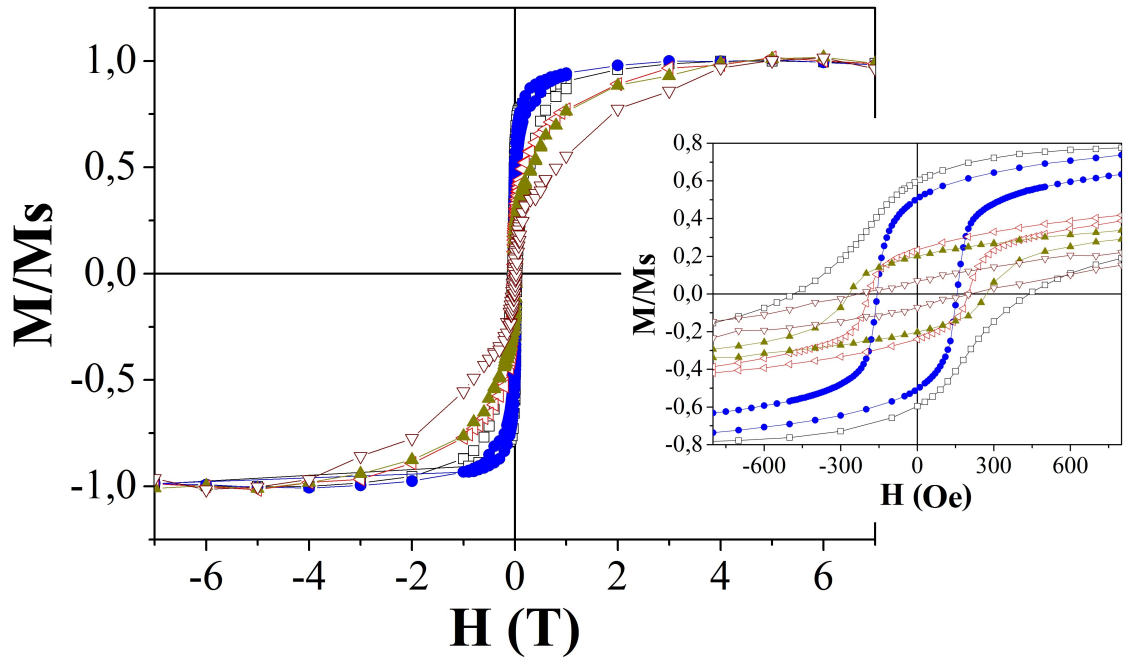


Figura 4.3: Ciclos de magnetización normalizados M/M_s en función del campo magnético, medidos a 4 K, del ($\square$) blanco de composición nominal $LS_{0.04}MO$ y de las películas delgadas fabricadas a partir del mismo con espesores de ($\bullet$) 32,9 nm ($\triangleleft$) 8,8 nm, ($\blacktriangle$) 3,3 nm y ($\blacktriangledown$) 0,9 nm. El campo magnético fue aplicado paralelo al plano de la películas. En el gráfico insertado se muestra el ciclo a campos bajos.

Si se comparan los ciclos del blanco y de la muestra de 32,9 nm de espesor, la histéresis de esta última se asemeja más a una forma cuadrada ya que la anisotropía de forma da lugar a un eje de fácil magnetización en el plano. Sin embargo, al comparar las histéresis para distintos espesores observamos que el comportamiento magnético depende fuertemente del espesor de las películas. A medida que el espesor disminuye, pueden aparecer otras contribuciones a la anisotropía magnética que compiten con la anisotropía de forma o bien, puede existir una variación local en las interacciones de intercambio a lo largo del eje [001]. En la figura 4.4 se puede ver la dependencia del campo coercitivo H_c , magnetización de saturación M_s y magnetización remanente M_r con la temperatura, para la serie de muestras con distintos espesores.

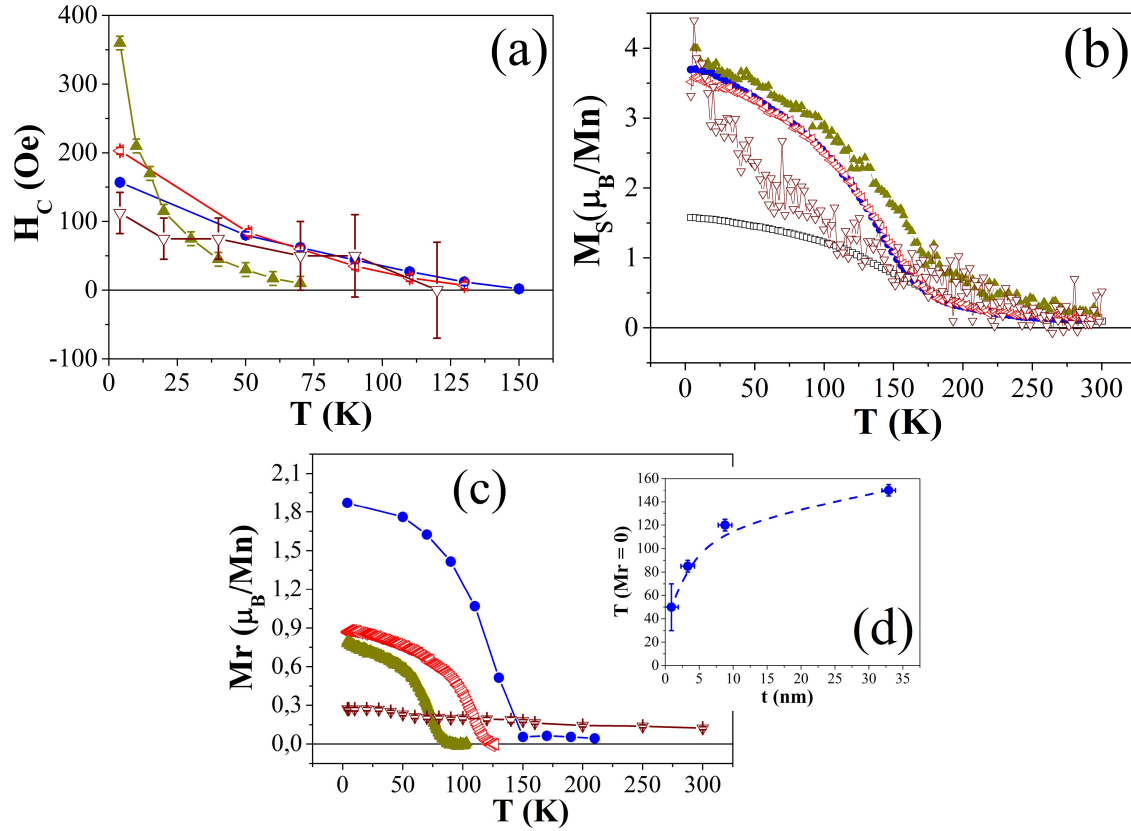


Figura 4.4: (a) Campo coercitivo H_c , (b) Magnetización de saturación M_s y (c) Magnetización remanente M_r vs temperatura para las muestras con espesores de (●) 32,9 nm, (◁) 8,8 nm, (▲) 3,3 nm y (▽) 0,9 nm. El H_c fue calculado a partir de máximo en dM/dH . En (d) se muestra la evolución con el espesor de la temperatura para la cual se anula la M_r ($T(M_r = 0)$).

La dependencia de H_c con la temperatura en las muestras de 32,9 nm y 8,8 nm no difiere significativamente, en especial para temperaturas mayores a 4 K. En cambio, el decaimiento de H_c para las muestras más finas se modifica fuertemente. Las curvas de magnetización M_s en función de la temperatura fueron medidas aumentando la temperatura, una vez que las muestras fueran enfriadas sin campo magnético “Zero-Field-Cooled” (ZFC) con $H > H_s$, donde H_s es el campo de saturación. Dado que H_s es distinto para cada muestra, las curvas de M_s vs T se midieron aplicando campos magnéticos distintos. Para los espesores más finos la señal disminuye apreciablemente

y esto se refleja en un nivel de ruido creciente al disminuir el espesor.

En principio destacamos que la forma de las curvas obtenidas para las películas más gruesas (de hasta 3,3 nm de espesor) denota la presencia de un orden magnético de largo alcance, donde la temperatura de Curie puede obtenerse a partir del mínimo en la derivada dM/dT . Para la muestra de 0,9 nm solo se logra distinguir un cambio de pendiente en 60 K aproximadamente, a partir del cual se define la temperatura de Curie. Por otro lado, si bien no se observan diferencias importantes en la forma de las curvas M_s vs T para las películas más gruesas, la magnetización remanente M_r se anula a una temperatura menor a medida que disminuye el espesor. El cambio gradual de la temperatura para la cual $M_r = 0$ se muestra en la figura 4.4(d). La disminución de la M_r con el espesor pone de manifiesto la dificultad creciente para saturar magnéticamente a las películas en el plano al disminuir el espesor de las mismas.

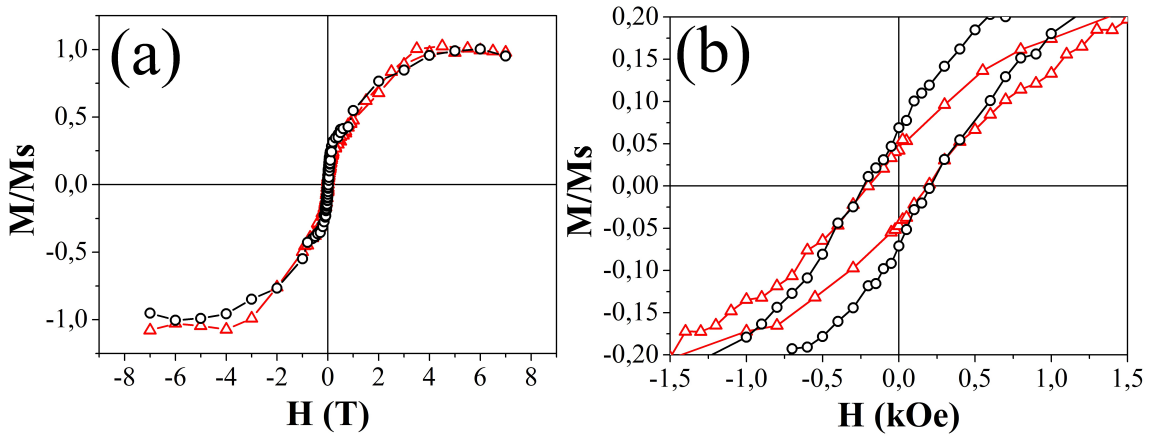


Figura 4.5: (a) Ciclos M/M_s vs H medidos a 4 K de la muestra $LS_{0,04}MO(0,9)$, con el campo magnético orientado (O) perpendicular al plano y (Δ) paralelo al plano. (b) Detalle a campos bajos del ciclo mostrado en (a).

Para evaluar los efectos de la anisotropía magnética repetimos los ciclos M/M_s vs H de las muestras más finas (3,3 nm y 0,9 nm) con el campo magnético paralelo al eje [001]. En la figura 4.5 se muestran los ciclos de la muestra $LS_{0,04}MO(0,9)$ con el campo aplicado en ambas direcciones. A campo altos se observa que los ciclos son muy similares entre sí y en el detalle a campo bajos se distingue una leve diferencia

entre ellos, donde el valor de la M_r con el campo paralelo al eje [001] es levemente menor a la M_r obtenida con el campo paralelo al plano.

La figura 4.6 muestra la dependencia con el espesor de M_s , T_c , M_r/M_s y H_s , calculados a partir de las medidas magnéticas realizadas con el campo paralelo al plano de las películas.

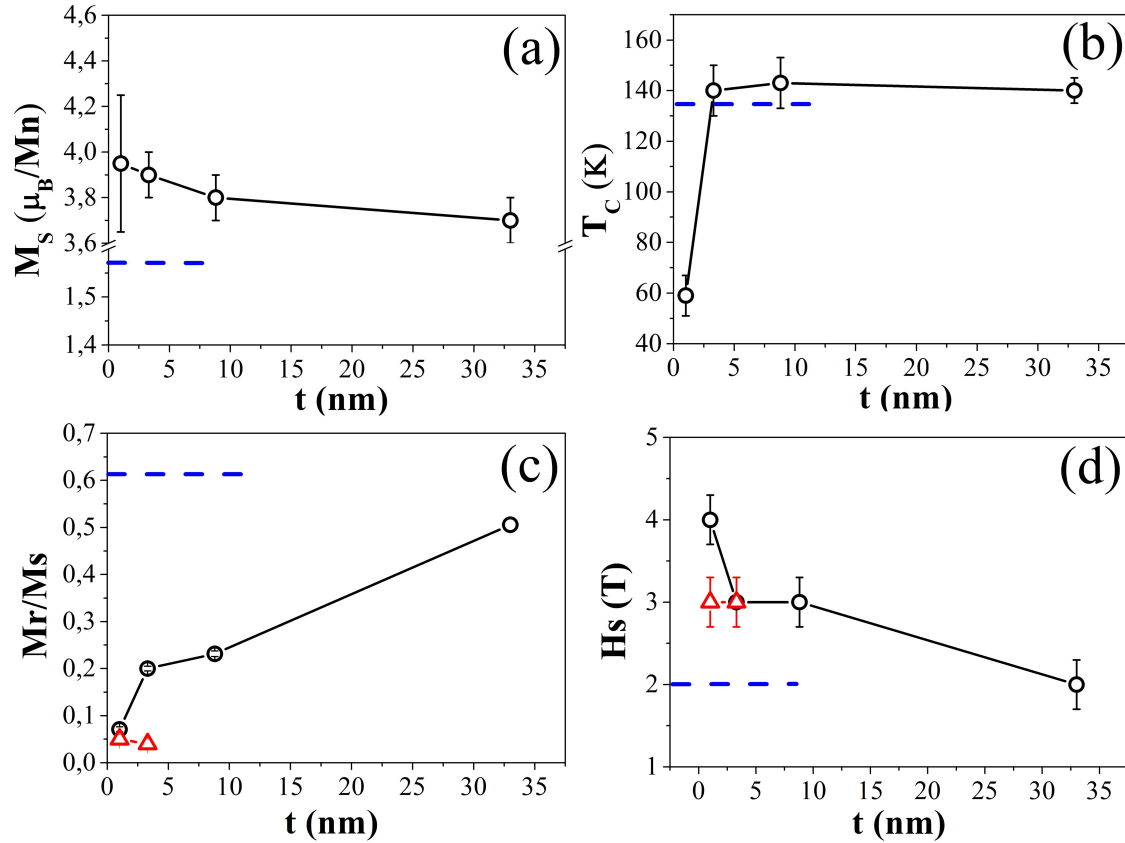


Figura 4.6: (a) Magnetización de saturación M_s , (b) temperatura de Curie T_c , (c) cociente M_r/M_s y (d) campo de saturación H_s en función del espesor de la película. En (c) y (d) se indican los valores obtenidos con el campo orientado en el plano (O) y perpendicular al plano (Δ). Con líneas discontinuas se indican los valores correspondientes al blanco.

Para el caso de las muestras de 3,3 nm y 0,9 nm, se muestran también los valores de M_r/M_s y H_s , encontrados a partir de los ciclos de histéresis a 4 K aplicando el campo magnético paralelo al eje [001]. La magnetización de saturación crece progre-

sivamente al disminuir el espesor desde $M_s = 3,7 \mu_B/Mn$ hasta $M_s = 3,95 \mu_B/Mn$, siendo este último valor similar al esperado para una manganita ferromagnética con dopaje de Sr $x = 0,04$, cuyos momentos magnéticos se encuentran orientados en la misma dirección (ver sección 1.1.3). A su vez, la temperatura de Curie de las películas es similar a la del blanco y no varía apreciablemente con el espesor hasta los 3,3 nm. Para la muestra de 0,9 nm disminuye abruptamente debido al cambio cualitativo en la dependencia de la magnetización con la temperatura.

Además, el cociente M_r/M_s obtenido para el blanco es mayor al de las películas (y el H_s es menor), lo que indica que a pesar de la anisotropía de forma, la naturaleza de las interacciones magnéticas en las películas es muy distinta a la que presenta el material masivo. El aumento de la magnetización en las películas da cuenta de los cambios profundos en las interacciones de intercambio en la red cristalina. Los factores principales que influyen en este fenómeno son las tensiones estructurales y la generación de vacancias catiónicas o de oxígeno durante el crecimiento. Notar que el H_s aumenta y el cociente M_r/M_s decrece al disminuir el espesor de las películas, cuando el campo magnético se aplica paralelo al plano. Además, el cociente M_r/M_s con el campo paralelo al eje [001] nunca supera al encontrado cuando el campo se orienta en el plano.

Tanto el valor como el signo de la anisotropía magnética inducida por tensiones dependen del desajuste de los parámetros red entre el sustrato y el material. En este caso, la celda unidad de la manganita de bajo dopaje es mayor a la del *STO* (cuadro 1.1), dando como resultado una estructura comprimida en el plano de la película y elongada a lo largo del eje [001]. En estas condiciones, se espera que las tensiones modifiquen la anisotropía magnetocristalina debido a la distorsión tetragonal del octaedro de oxígenos y ayuden a orientar la magnetización fuera del plano [190].

Los ciclos de histéresis muestran que el material no es un ferromagneto convencional, donde todos los momentos magnéticos se encuentran alineados. De hecho, se requieren entre 2 T y 4 T para alcanzar la saturación del material, incluso para la muestra de 32,9 nm, donde los efectos de interfaz no son determinantes. Estos campos son mucho mayores a los necesarios para saturar a un material ferromagnético típico, como por ejemplo el $LS_{0,33}MO$. El diagrama de fases del material masivo

en este nivel de dopajes muestra un comportamiento del tipo antiferromagneto cantedo. Probablemente en las películas también exista un orden magnético del tipo cantedo, aunque de naturaleza distinta al del material masivo.

Con respecto a los efectos de tamaño, los dos aspectos fundamentales a destacar son la modificación en las interacciones de intercambio y la evolución de la anisotropía magnética del material. La medida más importante que pone en evidencia el cambio en las interacciones magnéticas es la dependencia de la magnetización remanente con la temperatura. Se observa que al disminuir el espesor de la película el material se desmagnetiza a una temperatura menor, lo que significa que la energía térmica descorrelaciona a los momentos magnéticos con mayor facilidad en muestras más finas. Es importante notar que los efectos de tamaño modifican las propiedades magnéticas en forma gradual, como suele ocurrir en sistemas donde existen una competencia entre los fenómenos de volumen y de interfaces.

Si analizamos la contribución de las tensiones estructurales en la anisotropía magnética, se espera que la distorsión tetragonal inducida por el sustrato, que elonga la celda en el eje $[001]$ y la comprime en el plano (001) , contribuya a orientar la magnetización en dirección perpendicular al plano de las películas. Si bien la figura 4.6(c) sugiere la existencia de un cambio gradual en la anisotropía magnética al disminuir el espesor, la anisotropía de forma domina frente a la contribución de las tensiones y de las interfaces, de modo que la magnetización de las películas tiende a orientarse en el plano. En efecto, no podemos atribuir este comportamiento únicamente a una rotación de la anisotropía magnética, debido a los bajos valores del cociente M_r/M_s que se obtienen cuando el campo se aplica paralelo al eje $[001]$. Si bien puede existir una leve rotación de la anisotropía, debemos considerar posibles modificaciones en las interacciones de intercambio en función del espesor. Esto implica un cambio en el ángulo entre los momentos magnéticos de sitios vecinos. Uno de los efectos más importantes que puede dar origen a los cambios graduales en la anisotropía magnética y en las interacciones magnéticas es la existencia de inhomogeneidades en la composición a lo largo del eje $[001]$. Las inhomogeneidades son intrínsecas a cualquier manganita dopada, ya que no es posible controlar a nivel atómico la posición de los átomos de Sr . Sin embargo, en este caso atribuimos los cambios en el magnetismo a un gradiente composicional *a lo largo del eje $[001]$* , que

pudo haberse generado durante el crecimiento, o bien por migración de oxígeno desde el sustrato de *STO* [210]. Si consideramos los efectos de tamaño en las interacciones magnéticas y en la anisotropía magnética en conjunto, un escenario compatible con los resultados expuestos hasta aquí se muestra en la figura 4.7(b). Si bien los momentos magnéticos vecinos se encuentran desalineados entre sí, conservan un momento magnético neto. El ángulo entre los momentos magnéticos de sitios vecinos puede depender del espesor. A su vez, la componente ferromagnética modifica levemente su orientación con respecto al plano cuando los efectos de tamaño son apreciables, mientras que lejos de las superficies e interfaces se orienta en el plano.

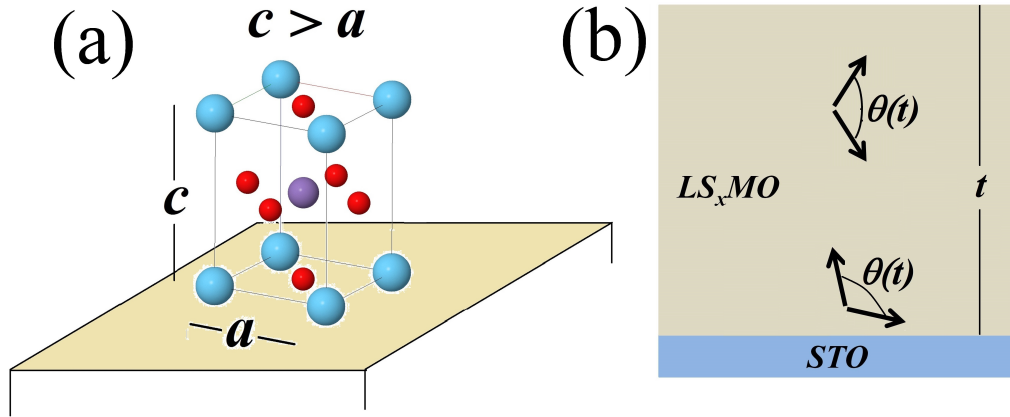


Figura 4.7: (a) Celda unidad elongada a lo largo del eje [001]. (b) Configuración magnética (simplificada) compatible con el comportamiento magnético observado en función del espesor.

4.3. Transporte eléctrico

Los efectos de confinamiento y tensiones sobre las propiedades de las manganitas fueron también analizados a través de medidas de transporte eléctrico. La caracterización magnética es una medida masiva, mientras que la de transporte es una medida más local y sensible a efectos de percolación metálica. Cuando el compuesto de composición nominal $LS_{0.04}MO$ se presenta como material masivo, las medidas de transporte eléctrico muestran un comportamiento de tipo aislante ($\partial\rho/\partial T < 0$) en todo el rango de temperaturas de interés [46, 48, 155]. Sin embargo, en películas delgadas

depositadas sobre *STO* el material suele presentar una transición metal-aislante, que dependiendo de las condiciones de crecimiento puede variar entre la temperatura de Curie del material en *bulk* (140 K) y temperatura ambiente [11, 34, 156]. En las manganitas de bajo dopaje la interacción entre iones vecinos depende fuertemente de las distorsiones estructurales locales y puede dar lugar a anisotropías en el transporte intrínsecas al material. La dependencia de la resistividad con la temperatura para las muestras con distintos espesores se muestra en la figura 4.8. La muestra de 0,9 nm no pudo ser medida debido a los altos valores de resistividad que presenta en todo el rango de temperaturas.

A diferencia del comportamiento aislante característico del material masivo de $\text{LS}_{0,04}\text{MO}$ en todo el rango de temperaturas [71], en películas delgadas el transporte eléctrico se divide en tres regiones: a altas temperaturas se observa una fase aislante, a temperaturas intermedias aparece una fase metálica y a bajas temperaturas el mecanismo de conducción vuelve a ser de tipo aislante y de naturaleza distinta al observado a alta temperatura. Se midió la resistividad $\rho_{a/b}$ en la configuración de Van der Pauw, aplicando la corriente en dirección paralela al eje *a* y luego al eje *b*. En todos los casos, se midió ρ_a con temperatura descendente y ρ_b con temperatura ascendente. Se puede ver que la transición metal-aislante en estos materiales, definida a partir del máximo en la resistividad, tiene lugar cerca de la temperatura de Curie de los mismos ($\sim 140\text{K}$), de modo que la fase aislante en general es paramagnética mientras que la fase metálica es ferromagnética. A su vez, el comportamiento observado a bajas temperaturas depende fuertemente del espesor de las películas. Más adelante se analizarán en detalle las características que presentan cada uno de estos mecanismos de conducción.

Si observamos la figura 4.8(a) vemos que ρ_a y ρ_b prácticamente coinciden en todo el rango de temperaturas, aunque con una diferencia de 10 K en la temperatura de transición metal-aislante.¹ Es decir que el transporte en la muestra de 32,9 nm de espesor es isotrópico según lo predice Van der Pauw. Por otro lado, es evidente que la resistividad de las muestras de 8,8 nm y 3,3 nm espesor depende fuertemente de la

¹Para descartar posibles efectos de histéresis térmica que dieran origen a esa diferencia se repitió la medida de ρ_a calentando a la muestra. Las curvas obtenidas calentando y enfriando a la muestra se superponen, incluso en la transición metal-aislante, por lo cual se deduce que dicha diferencia no puede deberse a efectos de histéresis térmica. Algo similar ocurre para la muestra de 8,8 nm, donde en este caso la diferencia en la temperatura de transición metal-aislante es de 3 K.

dirección de la corriente para todo el rango de temperaturas, siendo una propiedad intrínseca al material. Con respecto a los efectos de tamaño, si se compara ρ_a para distintos espesores, se puede ver que en todos los casos tiende a un mismo valor (~ 1 ohm.cm) a temperatura ambiente y disminuye con el espesor a bajas temperaturas (comparar la resistividad en la transición metal-aislante).

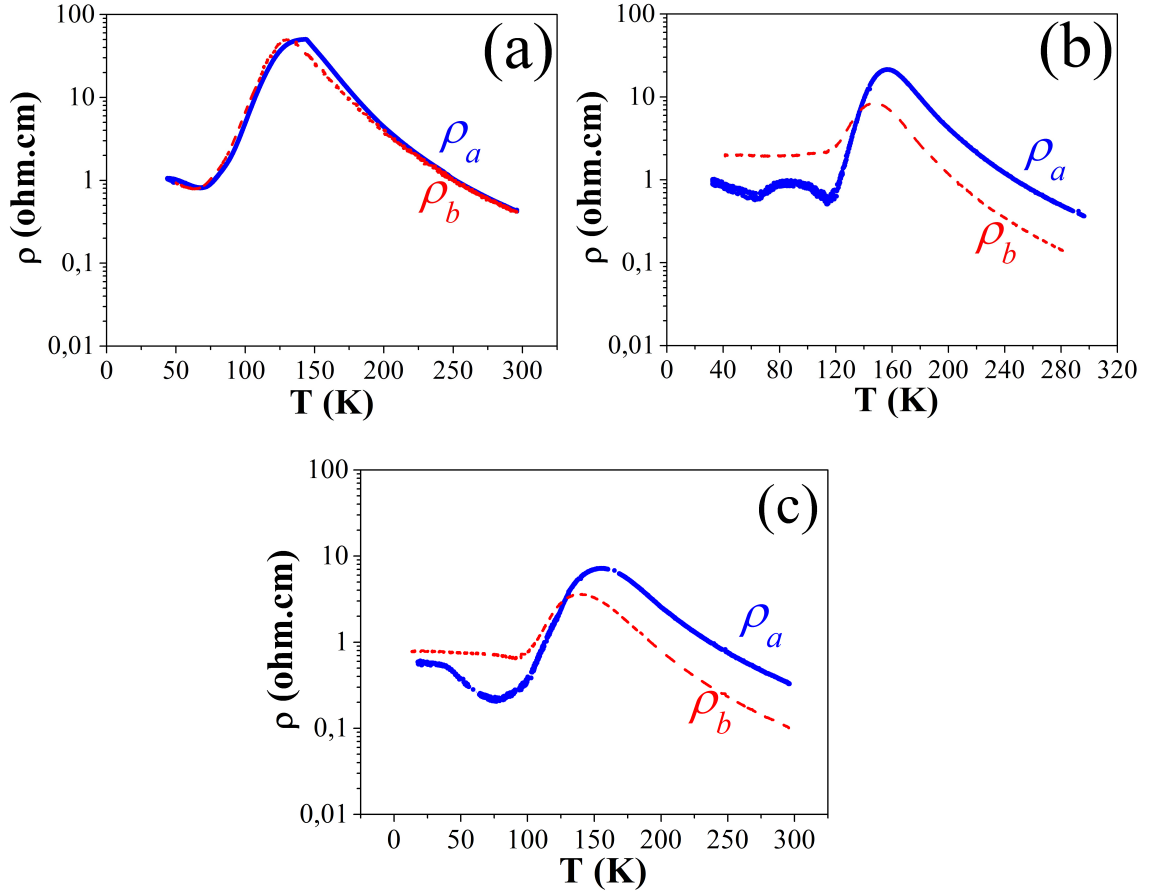


Figura 4.8: Resistividad ($\bullet$) ρ_a y ($---$) ρ_b en función de la temperatura para las muestras de (a) 32,9 nm, (b) 8,8 nm y (c) 3,3 nm de espesor.

Para hacer un análisis cuantitativo del transporte eléctrico en la fase paramagnética utilizamos el modelo polarónico [153].² En el cuadro 4.2 se muestran, a

²El modelo de activación térmica propio de semiconductores también ajusta razonablemente a los resultados experimentales [7]. Ambos modelos reproducen los resultados obtenidos, por lo que no es posible atribuir el fenómeno de conducción a un mecanismo u otro.

modo comparativo, las energías polarónicas E_ρ calculadas a partir de las curvas ρ_a y ρ_b y las temperaturas de Curie T_c y de transición metal-aislante T_{MI} en función del espesor.

Muestra	T_c (K)	T_{MI} (K)	E_ρ^a (meV)	E_ρ^b (meV)
$LS_{0,04}MO(32, 9)$	140	144	146	142
$LS_{0,04}MO(8, 8)$	143	157	151	147
$LS_{0,04}MO(3, 3)$	140	156	133	133

Cuadro 4.2: Temperatura de Curie T_c , temperatura de transición metal-aislante T_{MI} y energías de polarón en la fase paramagnética, calculas a partir de las curvas ρ_a y ρ_b .

En este caso vemos que la T_{MI} aumenta para los espesores más finos, lo cual concuerda con lo esperado para estructuras comprimidas en el plano [128], donde el ancho de banda W se incrementa debido al estrechamiento de los enlaces $Mn-O$ en el plano (ver sección 1.1.3). Al contrario de nuestros resultados, otros autores observan un aumento de la resistividad y una disminución de la T_{MI} al disminuir el espesor, en muestras depositadas sobre $LaAlO_3$ [34], $NdGaO_3$ [11] o $SrTiO_3$ [152] cuya estructura se encuentra comprimida en el plano. En general, se lo atribuyen a una preferencia de ocupación orbital fuera del plano debida a la compresión del octaedro de oxígenos, que separa las bandas e_g e inhibe el mecanismo de doble intercambio en el plano. Sin embargo, se hace notar que los trabajos citados han sido realizados sobre películas con espesores mayores a 30 nm, donde los efectos de interfaces y superficies son despreciables. En general los efectos de ruptura de simetría en superficies e interfaces tienden a generar estados electrónicos localizados, que se traducen en un aumento en la resistividad y una disminución de la T_{MI} . Sin embargo, nuestros resultados muestran que las películas de menor espesor, donde los efectos de interfaz y superficie son más relevantes, tienen una resistividad menor y una T_{MI} mayor a las muestras más gruesas.

Si analizamos los efectos de tamaño en términos de la evolución de las distorsiones estructurales, una leve disminución del ángulo de enlace $Mn-O-Mn$ debida a una mayor distorsión en el octaedro de oxígenos para la muestra más gruesa, disminuye la probabilidad de salto del electrón de conducción entre sitios vecinos, generando

un aumento en la resistividad. A su vez, la distorsión estructural a grandes espesores dada por la relajación estructural y por una mayor concentración de Mn^{3+} (que implica un aumento del volumen de la celda unidad), induce rotaciones del octaedro de oxígenos sin una dirección preferencial, lo que podría explicar la isotropía direccional en el transporte eléctrico para la muestra de 32,9 nm. Además, es importante notar que la energía polarónica de la muestra de 3,3 nm es menor a la de las muestras más gruesas. En el contexto del mecanismo de conducción polarónica, este es un resultado esperable si consideramos que la concentración de Mn^{4+} es mayor a medida que disminuye el espesor, lo que trae aparejado una disminución en el volumen de la celda unidad por tener un radio iónico menor al Mn^{3+} . Esto genera una menor distorsión en el octaedro de oxígenos y aumenta la probabilidad de salto del electrón entre sitios vecinos, los cuales se encuentran más delocalizados [212].

La existencia de un mínimo en la resistividad a bajas temperaturas a sido reportada por numerosos grupos y responde al “efecto de interferencia cuántica” [102, 119, 228]. Este efecto tiene dos contribuciones principales: la interacción electron-electron y el efecto de localización débil de portadores de carga [109]. Si se comparan las muestras de 32,9 nm con la de 3,3 nm, el mínimo en la resistividad tiene lugar a mayor temperatura para esta última, lo que indica que los efectos de interferencia cuántica son más importantes en muestras más finas [211]. Este es un resultado esperable si se asume que en las muestras más finas los efectos de desorden magnético y localización (Mott) son más importantes. Además, es notable que la forma de la curva a bajas temperaturas depende fuertemente de la dirección de la corriente. Por ejemplo, la muestra de 3,3 nm de espesor presenta dos mínimos para ρ_a , mientras que ρ_b permanece prácticamente constante. En la muestra de 3,3 nm se observa un único mínimo para ρ_a , marcadamente más pronunciado que el observado para ρ_b .

4.4. Efectos del dopaje de Sr

4.4.1. En el magnetismo

Según lo discutido hasta aquí, uno de los argumentos centrales para explicar los efectos de tamaño en el magnetismo de estos materiales es la presencia de inho-

mogeneidades a lo largo del eje [001]. Esta variación en la estequiometría no supone necesariamente un cambio en el contenido de Sr , el cual se asume que no ha variado significativamente en función del espesor. En esta sección estudiamos cuales son los efectos en el magnetismo de las películas más delgadas ($t < 4$ nm) al variar el dopaje de Sr . En las figuras 4.9 y 4.10 se comparan las curvas de histéresis y la variación con la temperatura de la M_s y M_r para las muestras $\text{LS}_{0,04}\text{MO}(0,9)$ y $\text{LS}_{0,1}\text{MO}(1)$.

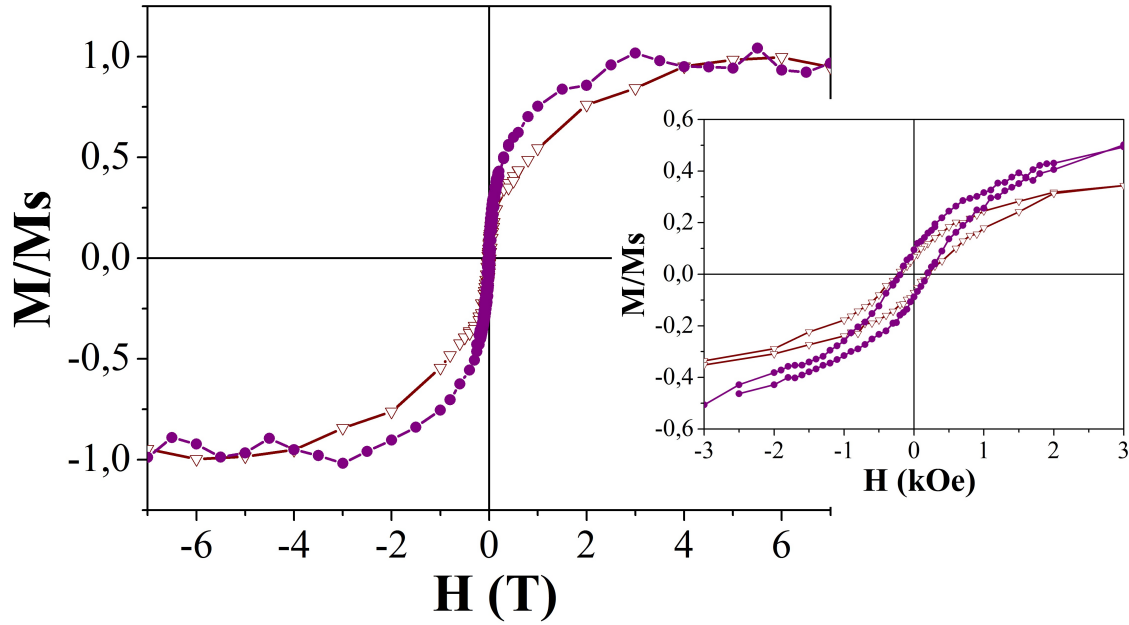


Figura 4.9: Ciclos de histéresis normalizados de las muestras (∇) $\text{LS}_{0,04}\text{MO}(3,3)$ y ($\bullet$) $\text{LS}_{0,1}\text{MO}(4)$. En el gráfico insertado se muestra el detalle a campos bajos.

En las curvas de histéresis se puede ver que el material con mayor contenido de Sr alcanza la magnetización de saturación en un campo menor al de la otra muestra. Sin embargo, tanto la magnetización de saturación como la temperatura de Curie, que se indica en la figura 4.10 con línea discontinua a partir del cambio en la pendiente, no parecen ser modificadas significativamente por variaciones en el contenido de Sr . La similitud en la M_s y en la T_c se reproduce para las muestras $\text{LS}_{0,04}\text{MO}(3,3)$ y $\text{LS}_{0,1}\text{MO}(4)$ (figura 4.11), donde sólo vemos diferencias significativas en la magnetización remanente a bajas temperaturas, que está ligada a las interacciones de intercambio y a la anisotropía magnética.

Estos resultados sugieren que las variaciones en el contenido de *Sr* afectan principalmente al acople de intercambio entre sitios vecinos, pero no modifica apreciablemente la temperatura de orden o la M_s . De hecho, notar que la temperatura donde se anula la M_r es muy similar para ambos dopajes. Este es un resultado interesante, teniendo en cuenta que en el diagrama de fases de las manganitas, la composición con $x = 0,1$ se encuentra en la frontera entre fases ferromagnéticas y antiferromagnéticas (figura 1.5). Con respecto a las modificaciones en la anisotropía, un mayor contenido de *Sr* en las muestras más finas puede disminuir levemente el volumen de la celda unidad, lo cual permitiría relajar las tensiones en el material, dando lugar a una estructura con el eje [001] más comprimido y por tanto, a una disminución de la contribución a la anisotropía orientada fuera del plano.

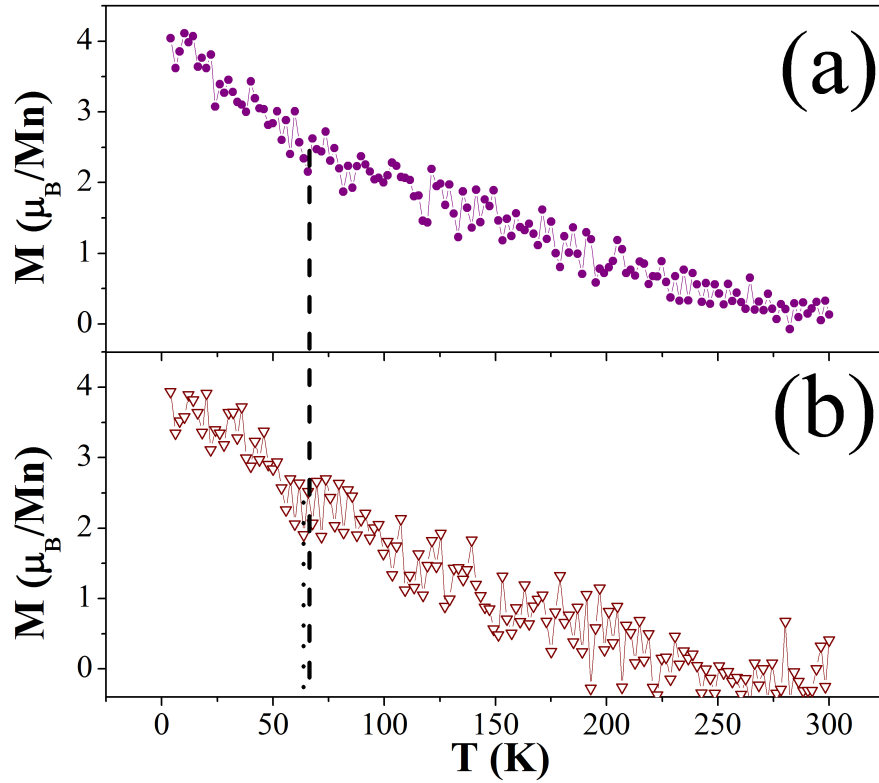


Figura 4.10: M_s vs T para la muestra (a) $LS_{0,1}MO(1)$ y (b) $LS_{0,04}MO(0,9)$.

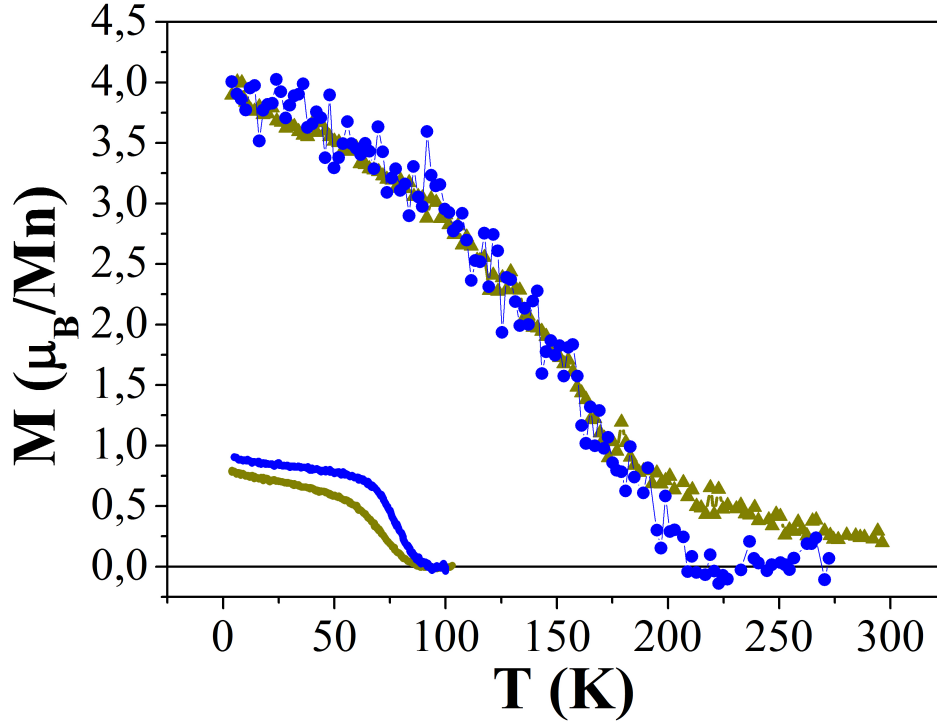


Figura 4.11: M_s y M_r vs T , de las muestras $LS_{0,04}MO(3,3)$ ($\blacktriangle$ M_s y $(—)$ M_r) y $LS_{0,1}MO(4)$ ($\bullet$ M_s y $(—)$ M_r).

4.4.2. En el transporte eléctrico

En la figura ?? se muestran las curvas de ρ vs T para las muestras $LS_{0,1}MO(4)$ y $LS_{0,1}MO(38,9)$, medidas en direcciones ortogonales. Antes de discutir los efectos del dopaje, destacamos dos aspectos importantes que distinguen a ambas muestras en función de espesor. Notar que la resistividad de las muestras $LS_{0,1}MO(38,9)$ y $LS_{0,1}MO(4)$ difiere en dos órdenes de magnitud aproximadamente y la temperatura de transición metal-aislante de la muestra más gruesa es considerablemente mayor (~ 250 K) a la de la otra muestra. Además, la resistividad es anisotrópica en todo el rango de temperaturas para la $LS_{0,1}MO(4)$, mientras que la muestra $LS_{0,1}MO(38,9)$ presenta isotropía únicamente en la fase paramagnética, con crecientes diferencias a bajas temperaturas. Es indudable que el cambio en el espesor genera modificaciones

cualitativas en las propiedades de transporte para este dopaje de Sr, probablemente debido a que el dopaje del sistema es muy próximo al dopaje en el que ocurren transiciones de fase magnéticas y estructurales.

Si ahora comparamos las figuras 4.8(c) y ??(a) (muestras de espesor similar y $x = 0,04$) no vemos diferencias cualitativas entre ellas. En ambos casos la anisotropía persiste en todo el rango de temperaturas y la T_{MI} es similar. De hecho, se encuentra que la energía del polarón para la muestra $LS_{0,1}MO(4)$ ($E_{\rho}^{a,b} = 124$ meV), es similar a la encontrada para la muestra $LS_{0,04}MO(3,3)$. En resumen, vemos que las muestras más finas no modifican significativamente sus propiedades de transporte, mientras que en las más gruesas el aumento en la concentración de Sr genera fuertes cambios en la T_{MI} y en el orden de magnitud de la resistividad. Con respecto a la anisotropía en el transporte, es ciertamente un efecto inesperado en este tipo de sistemas y su origen físico no es claro hasta el momento. La superposición de las curvas para el caso de películas con espesor mayor a ~ 20 nm descarta (o al menos pone en duda) cualquier posible artefacto experimental asociado al proceso de medición. En general se atribuyen a fenómenos de separación de fases electrónica en el material, los cuales pueden originarse por desorden químico, efectos de percolación anisotrópica, distorsiones estructurales locales o efectos de tensiones [209, 215]. Sin embargo, en esos casos sólo se observan diferencias entre ρ_a y ρ_b a bajas temperaturas, mientras que en nuestras muestras la anisotropía se encuentra aún en la fase paramagnética. La resistividad en una determinada dirección depende de la probabilidad de salto del electrón a través del enlace $Mn-O-Mn$ que se encuentra orientado a lo largo de dicha dirección. Esta probabilidad dependerá a su vez del solapamiento entre los orbitales y de la preferencia en la ocupación orbital, que pueden verse modificadas por distorsiones estructurales en el octaedro de oxígenos. Además, a altas temperaturas debemos considerar la interacción electrón-fonón (polarones), que puede ser anisotrópica dependiendo del tipo de distorsión en juego. Si analizamos esta anisotropía desde el punto de vista de las interacciones electrónicas en la fase metálica debemos considerar dos interacciones principales: electrón-electrón ($\rho \sim T^2$) y electrón-fonón ($\rho \sim T^5$). En términos de estas interacciones, notamos que la contribución electrón-fonón tiende a ser más importante en ρ_a que en ρ_b , dado que $d\rho/dT$ es mayor en ρ_a . En base a esta observación, suponemos que la anisotropía puede estar relacionada con una

dinámica anisotrópica en la rotación del octaedro de oxígenos. Esto requiere de una distorsión anisotrópica de la celda unidad.

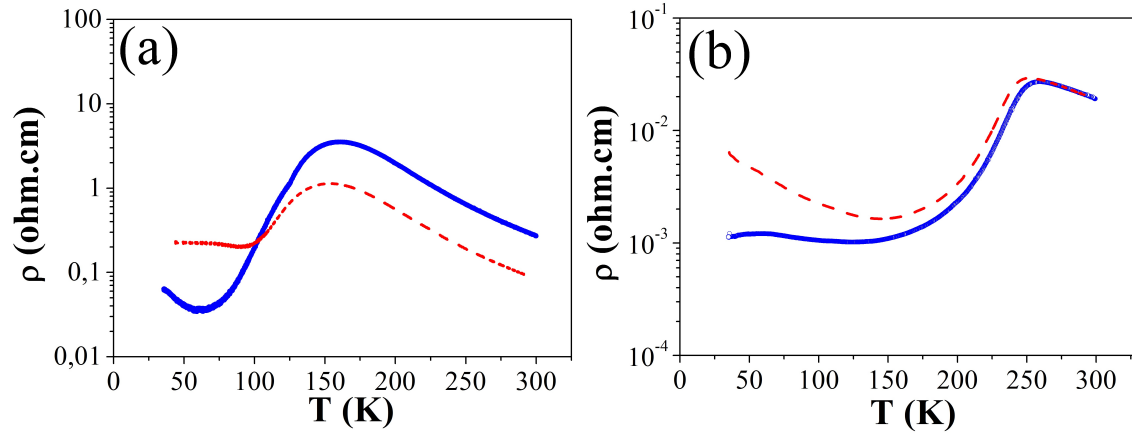


Figura 4.12: Resistividad ($\bullet$) ρ_a y ($-\cdot-\cdot-$) ρ_b en función de la temperatura para las muestras de (a) $LS_{0.1}MO(4)$ y (b) $LS_{0.1}MO(38, 9)$.

Capítulo 5

Magnetismo en bicapas de $LS_{0,33}MO/LS_xMO$

Una de las ventajas fundamentales de los dispositivos de memoria basados en materiales magnéticos es la posibilidad de controlar la configuración magnética del dispositivo, ya sea mediante un campo magnético externo o más recientemente mediante campos eléctricos, a través del acople magnetoeléctrico. En particular, los estados de memoria de baja o alta resistencia en junturas túnel magnéticas se encuentran determinados por los estados de magnetización paralelo o antiparalelo entre los electrodos ferromagnéticos separados por la barrera aislante. Para conseguir el estado de magnetización antiparalelo, ambas capas magnéticas deben invertir su magnetización en campos magnéticos distintos. Sin embargo, para el caso de junturas simétricas como las estudiadas en esta Tesis, no es trivial lograr una inversión independiente de la magnetización de ambas capas. Entre los métodos que se utilizan para lograr el estado de magnetización antiparalelo, los más usuales se basan en el fenómeno de *exchange bias* [127, 137], el cual permite “anclar” la magnetización de uno de los electrodos por medio de interacción magnética en la interfaz con un material antiferromagnético. Además, el estado antiparalelo se puede conseguir variando el espesor de una de las capas, lo cual genera un cambio en la anisotropía y por ende en el campo coercitivo, como se ha mostrado en la figura 4.4. Sin embargo, la inversión de la magnetización es un proceso más complejo, que puede verse afectado por tensiones estructurales en el material [52], la interacción del electrodo con la

barrera aislante e incluso por la morfología de la superficie, la cual puede dar lugar a una orientación preferencial de la magnetización.

El caso de estudio de esta Tesis agrega una dificultad adicional, ya que se propone utilizar manganitas con bajo dopaje de Sr , LS_xMO ($0 < x < 0,1$), como barreras o intercapas en las junturas tunel, con el objeto de mejorar la calidad de interfaces y la funcionalidad de estos dispositivos. Dado que estas manganitas poseen un magnetismo intrínseco, el proceso de inversión de la magnetización de un electrodo ferromagnético de $LS_{0.33}MO$ dependerá fuertemente de la interacción magnética con la barrera. En este contexto, este Capítulo se propone estudiar los efectos que tienen lugar en la inversión de la magnetización de películas delgadas de $LS_{0.33}MO$, al depositar unas pocas capas atómicas de manganitas de bajo dopaje sobre su superficie (2, 3 y 4 nm de espesor). En particular, se estudia la influencia de distintos espesores del compuesto LS_xMO en el comportamineto magnético del $LS_{0.33}MO$, así como también variaciones en el dopaje de Sr en la manganita de bajo dopaje. Por otro lado, las propiedades magnéticas se correlacionan con la topografía de la superficie particular de cada muestra. Las muestras se crecieron en el equipo *LDM* en las mismas condiciones que las descritas en el Capítulo 2. Teniendo en cuenta que en este Capítulo todas las muestras son bicapas con electrodo inferior de $LS_{0.33}MO$ con el mismo espesor nominal (~ 13 nm) y sólo difieren en la capa superior, la nomenclatura de las mismas será $B - LS_xMO(t)$, donde el prefijo refiere a que son bicapas y los valores de x y t corresponden a los dopajes y espesores nominales (en nm) de la capa superior. Por ejemplo, la muestra $B - LS_{0.04}MO(2)$ es una bicapa de composición nominal $STO//LS_{0.33}MO/LS_{0.04}MO(2\text{ nm})$.

5.1. Caracterización estructural y morfología de la superficie

En la figura 5.1 se muestran las reflectometrías de cuatro de las seis bicapas estudiadas, junto con sus ajustes mediante el programa GenX. El cuadro 5.1 muestra los espesores y densidades encontrados a partir de los ajustes, así como también la velocidad de crecimiento media v_c , que surge de considerar el número de pulsos totales para ambas capas y el espesor total.

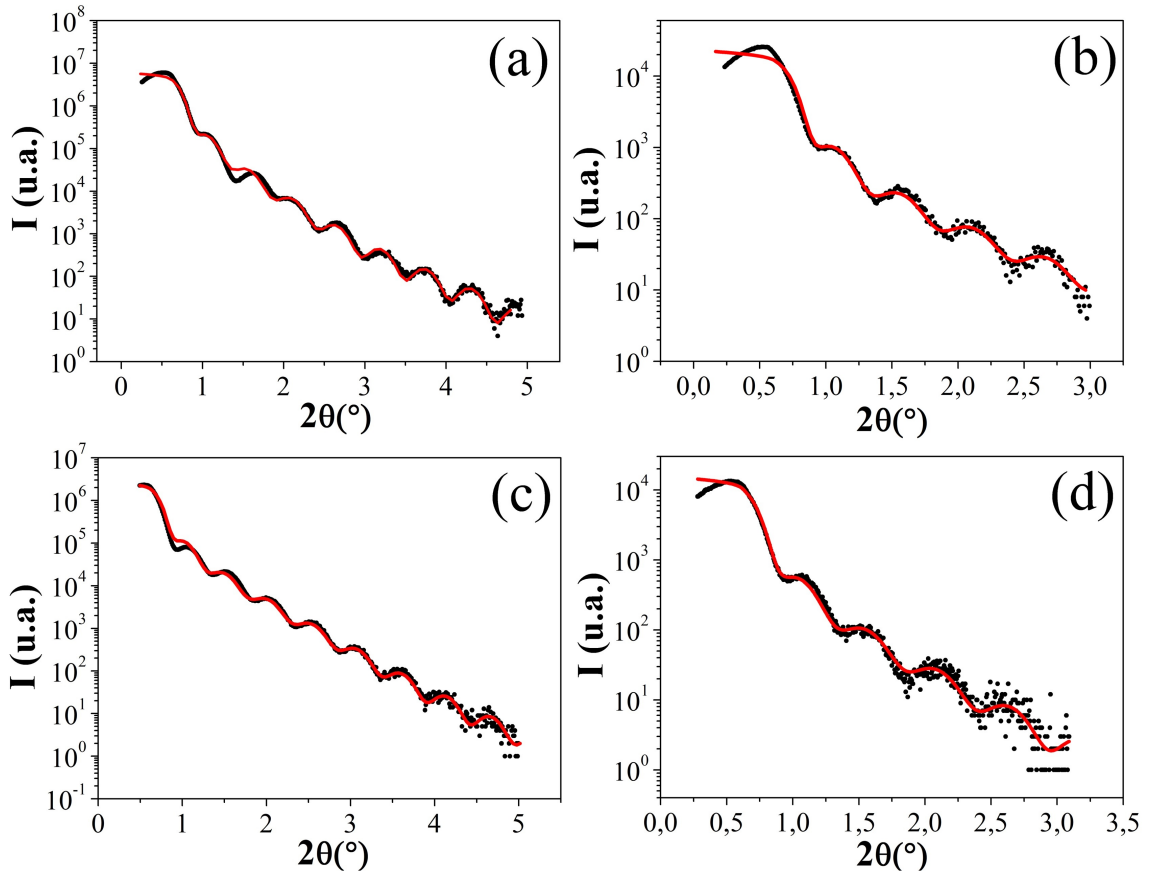


Figura 5.1: (●) Reflectometría y (—) ajuste de las muestras (a) $B - LS_{0,1}MO(3)$, (b) $B - LS_{0,1}MO(2)$, (c) $B - LS_{0,04}MO(4)$ y (d) $B - LS_{0,04}MO(3)$.

La velocidad de crecimiento es esencialmente la misma y el espesor total es mayor al aumentar el número de pulsos de la capa superior. Estos resultados dan cuenta de la reproducibilidad en la velocidad de crecimiento dentro de la serie. Sin embargo, los espesores encontrados para el $LS_{0,33}MO$ varían entre una muestra y otra, a pesar de haber utilizado el mismo número de pulsos (680) en todos los casos. La composición y el factor de scattering de ambas capas es muy similar. Por tanto, es esperable que el contraste entre ambas capas sea difícil de distinguir en los ajustes de la reflectometría. Las interfaces entre las capas pueden tener cierta rugosidad, lo cual se refleja en la dispersión de los espesores efectivos del $LS_{0,33}MO$. Por otro lado, si bien la densidad del $LS_{0,33}MO$ se mantiene aproximadamente uniforme y en valores razonables a lo largo de toda la serie de muestras, la densidad de las

capas superficiales es notablemente mayor a la de las capas internas, lo cual pone de manifiesto el cambio local en la composición del material.

Muestra (B-)	Pulsos LS_xMO	$t_{LS_{0,33}MO}$ (nm)	t_{LS_xMO} (nm)	t_{total} (nm)	$\delta_{LS_{0,33}MO}$ (g/cm^3)	δ_{LS_xMO} (g/cm^3)	v_c (Å/pulso)
$LS_{0,1}MO(4)$	34	-	-	-	-	-	-
$LS_{0,1}MO(3)$	26	12,8	2,8	15,6	6,88	7,68	0,221
$LS_{0,1}MO(2)$	17	13,5	1,9	15,4	7,11	9,07	0,221
$LS_{0,04}MO(4)$	37	14,2	2,1	16,2	6,78	8,46	0,226
$LS_{0,04}MO(3)$	28	13,0	2,6	15,7	6,64	7,63	0,222
$LS_{0,04}MO(2)$	19	13,9	1,6	15,2	7,16	9,31	0,217

Cuadro 5.1: Espesores y densidades calculados a partir del ajuste de las reflectometrías mediante el programa GenX. El número de pulsos corresponde al depósito de la capa superior de LS_xMO . El número del pulsos para el depósito de $LS_{0,33}MO$ fue de 680 en todos los casos. A partir de estos parámetros se calcula la velocidad media de crecimiento v_c .

En la figura 5.2 se presenta un espectro de difracción típico de las bicapas además del patrón de una película de $LS_{0,33}MO$ utilizada como referencia. Esta última tiene un espesor de 133 nm y se denomina $LS_{0,33}MO(133)$. Las reflexiones más intensas de ambos espectros corresponden a los planos (00n) del sustrato de STO . A la derecha de los picos del sustrato se pueden ver picos de menor intensidad correspondientes a las películas depositadas. La posición de estos picos relativos a los del sustrato marcan una tensión expansiva de la estructura cristalina del $LS_{0,33}MO$ en el plano, debido a que el parámetro de red pseudocúbico de este material ($a_{pc} = 3,87$ Å) es menor al del sustrato ($a_{pc} = 3,905$ Å). Esto da lugar a una celda elongada en el plano de la película y con un parámetro de red c reducido para conservar el volumen de la celda [71]. Dado que solo se observan los picos correspondientes a los planos (00n) se concluye que el crecimiento es epitaxial. Para el caso de las bicapas, las reflexiones (00n) no se distinguen fácilmente debido a la delgadez de las películas. El análisis realizado sobre el patrón ilustrado en la figura fue, por lo tanto, el mismo para todas las bicapas.

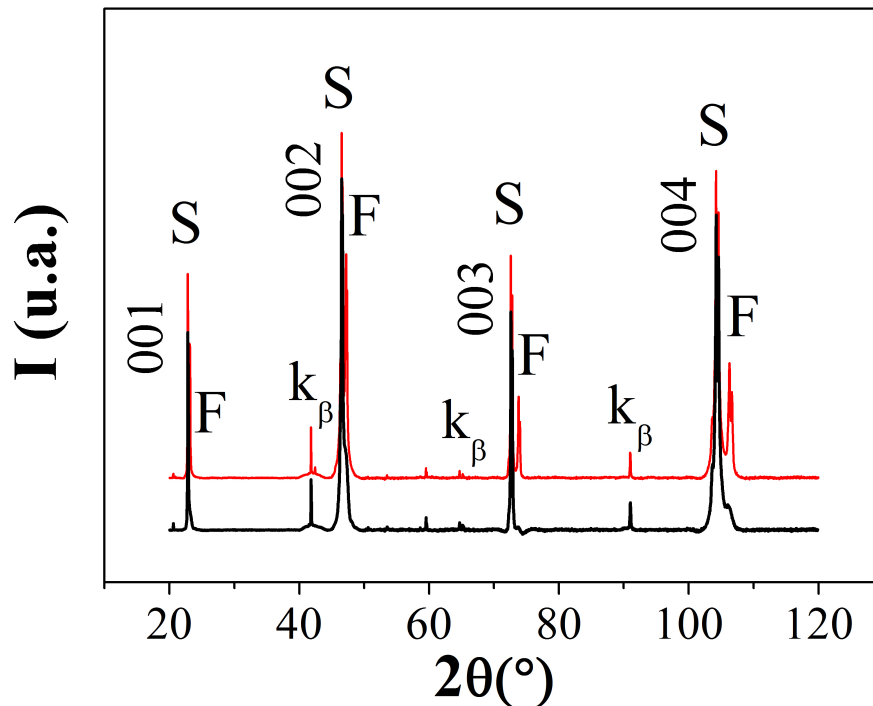


Figura 5.2: Espectro de difracción de rayos X de las muestras (—) $B-LS_{0,04}MO(4)$ y (—) $LS_{0,33}MO(133)$, utilizado como referencia.

En la figura 5.3(a) se muestra el detalle de la zona donde encontramos las reflexiones (002) para la bicapa y la muestra de referencia. Los picos de la muestra de referencia se identifican respecto a los del sustrato. Por otro lado, las bicapas presentan un pico ancho y redondeado, que se superpone parcialmente con el pico (002) del sustrato. El ajuste del pico se realizó con una función tipo pseudo-voigt, cuyo máximo se encuentra en un ángulo mayor al del pico del sustrato y levemente menor al de la $LS_{0,33}MO(133)$. El ancho de los picos de difracción es inversamente proporcional al tamaño de los cristales, según el modelo de Debye-Scherrer [106]. En nuestro caso, bajo la hipótesis que las películas son epitaxiales, el ancho de los picos es proporcional a $1/t$. Es razonable entonces que los picos de las bicapas sean mucho más anchos que los de la muestra de referencia.

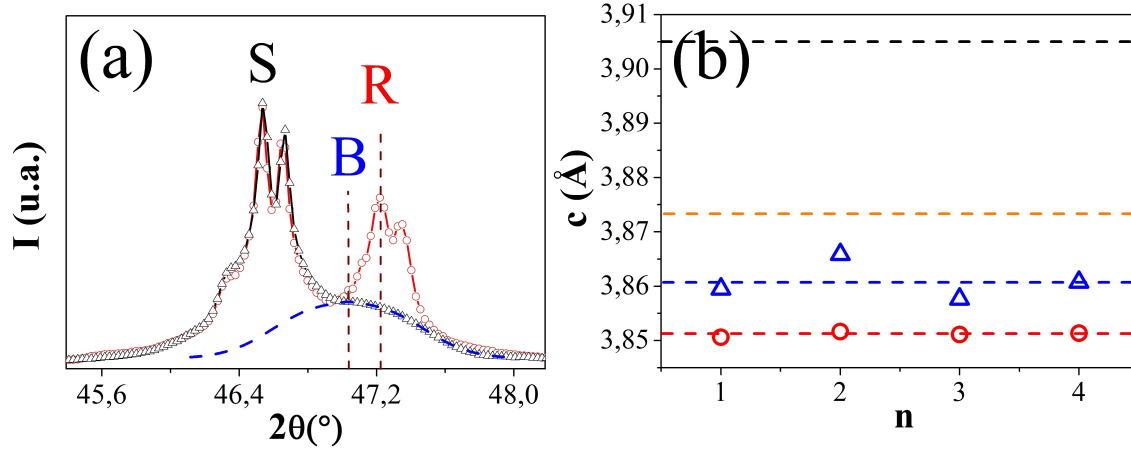


Figura 5.3: (a) Espectro de XRD alrededor de la reflexión (002) de las muestras (Δ) $B - \text{LS}_{0,04}\text{MO}(4)$ y ($\circ$) $\text{LS}_{0,33}\text{MO}(133)$. Se indican con letras “S”, “B” y “F” a los picos correspondientes al sustrato, bicapa y referencia respectivamente. (b) Parámetro de red c de las muestras (Δ) $B - \text{LS}_{0,04}\text{MO}(4)$ y ($\circ$) $\text{LS}_{0,33}\text{MO}(133)$ en función del orden n de la reflexión. Con líneas discontinuas (---) y (---) se indican los valores medios, que definen al parámetro de red de cada material. Las líneas (---) y (---) marcan los parámetros de red del sustrato y del $\text{LS}_{0,33}\text{MO}$ en volumen.

Por otra parte, el pico de la bicapa se encuentra corrido respecto al de la muestra de referencia, lo que marca el contraste en la estructura cristalina para películas de distintos espesores. En la figura 5.3(b) se muestran los parámetros de red fuera del plano para las bicapas y para la referencia, calculados a partir de las cuatro reflexiones de Bragg. Las líneas discontinuas marcan el valor medio entre los cuatro ordenes de Bragg para cada material y determinan el parámetro de red c de cada estructura. Los parámetros de red calculados son $c = 3,861 \pm 0,003 \text{ \AA}$ y $c = 3,851 \pm 0,003 \text{ \AA}$ para la bicapa y para la muestra de referencia respectivamente. Teniendo en cuenta que el parámetro de red pseudocúbico en volumen del $\text{LS}_{0,33}\text{MO}$ es de $a_{ps} = 3,873 \text{ \AA}$, la deformación, ϵ_{zz} en el eje [001] es de $\epsilon_{zz} = -0,31\%$ para la bicapa y $\epsilon_{zz} = -0,56\%$ para la muestra de referencia. Por otro lado, suponiendo que el parámetro de red del $\text{LS}_{0,33}\text{MO}$ en el plano coincide con el del sustrato para ambas muestras, la deformación a lo largo del plano de la película es $\epsilon_{xx} = 0,83\%$ en ambos casos (por definición, este valor coincide con el desajuste del parámetro de red δ entre el

$LS_{0,33}MO$ y el STO).

En este punto es importante destacar que el parámetro de red c es mayor para la muestra de menor espesor, lo cual no se condice con los mecanismos de relajación estructural usuales en películas delgadas de $LS_{0,33}MO$ sujetas a tensiones expansivas [125, 175]. En películas delgadas de hasta 100-150 nm aproximadamente, la estructura suele presentar una distorsión tetragonal en la cual el parámetro de red en el plano es independiente del espesor e igual al del sustrato y el parámetro de red fuera del plano se incrementa levemente al aumentar el espesor de la película. En cambio, por encima de 150 nm, la estructura entra en un régimen de “relajación”, en el que pueden aparecer estructuras con distinto parámetro de red en el mismo compuesto. En base a los resultados de difracción de rayos X y al rango de espesores estudiados, nuestras observaciones deberían ser consistentes con el primer caso descrito. Sin embargo, observamos una tendencia opuesta a la usual para el parámetro c . Para describir este comportamiento, la explicación más sencilla implica considerar una variación en la composición química durante el crecimiento. El cociente La/Sr puede variar durante el crecimiento por ablación láser, dando lugar a inhomogeneidades en la estequiometría del material. En este caso, es esperable que este cociente sea levemente mayor para la bicapa que para la muestra de referencia, ya que las manganitas con mayor contenido de La tienen una celda unidad más grande que la del $LS_{0,33}MO$ (ver figura 1.2). Mediante imágenes de STEM-HAADF hemos comprobado la existencia de inhomogeneidades en la composición a lo largo del eje [001]. En la figura 5.4 se muestra una imagen del perfil de una capa única de la manganita LMO , en la cual se distingue claramente una zona más brillante cerca de la interfaz con el STO , correspondiente a una mayor concentración de La cerca de la interfaz con el sustrato, que disminuye gradualmente al acercarse a la superficie. El gráfico muestra el perfil de intensidad $HAADF$ a lo largo del eje [001] tomado sobre la línea que se indica en la imagen. El gradiente en la composición se extiende entre 7 nm y 8 nm desde el sustrato, que representa un volumen considerable con respecto al volumen total de la película.

La distribución espacial de las especies catiónicas se puede correlacionar con la formación de especies volátiles y con la composición química de la pluma durante el depósito. Es probable que al comenzar el depósito los elementos más livianos como el

Mn sean más propensos a re-evaporarse debido a la incidencia de gas ionizado de alta energía [113]. Esta inestabilidad tiende compensarse al aumentar el espesor, cuando la concentración de elementos livianos en el plasma se incrementa. Estos procesos dependen de la fluencia y de la energía del láser, de la distancia blanco-sustrato y de la presión parcial de oxígeno.

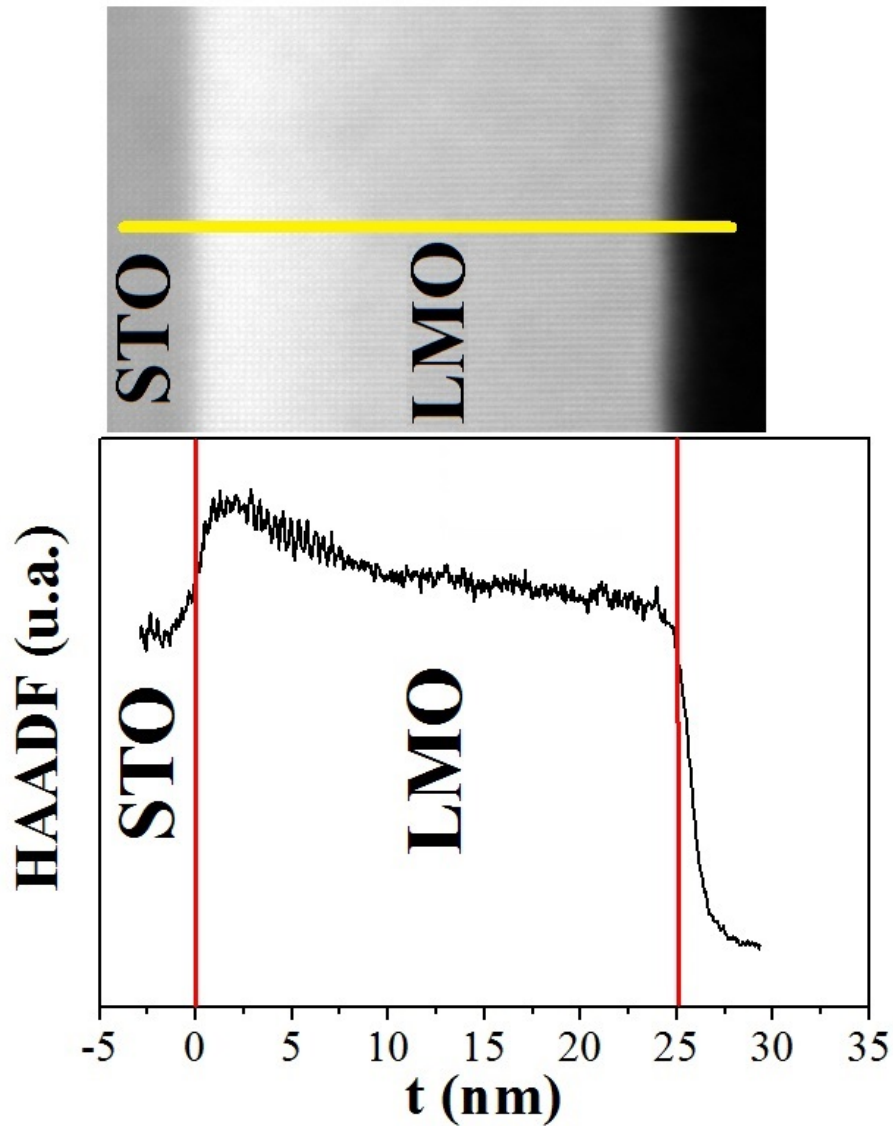


Figura 5.4: Imagen de perfil tomada en una región de la muestra con un gradiente en la composición a lo largo del eje [001].

Es decir que además del cambio en la composición de la manganita en la superficie debido a la presencia de la manganita de bajo dopaje, no podemos descartar alteraciones en la composición intrínsecas del $LS_{0,33}MO$, así como tampoco efectos de interdifusión o segregación iónica que puedan modificar la estequiometría local de las capas internas [14].

En las figuras 5.5 a 5.6 se muestran las imágenes tomadas por microscopía de fuerza atómica (AFM) de la topografía de la superficie en un área de $2 \times 2 \mu m$, para bicapas representativas de la serie. Todas las medidas se hicieron en modo *Tapping* y con la superficie de las muestras orientadas a 63° con respecto a eje cristalográfico [100] el sustrato de *STO*.¹ En base a las imágenes se calculó el valor *RMS* de la rugosidad para cada bicapa, como se muestra en el cuadro 5.2. Si bien todas las muestras tienen valores de rugosidad extremadamente bajos, en el caso de la $B-LS_{0,04}MO(4)$ la presencia de partículas en la superficie incrementa sensiblemente el valor final de la rugosidad.

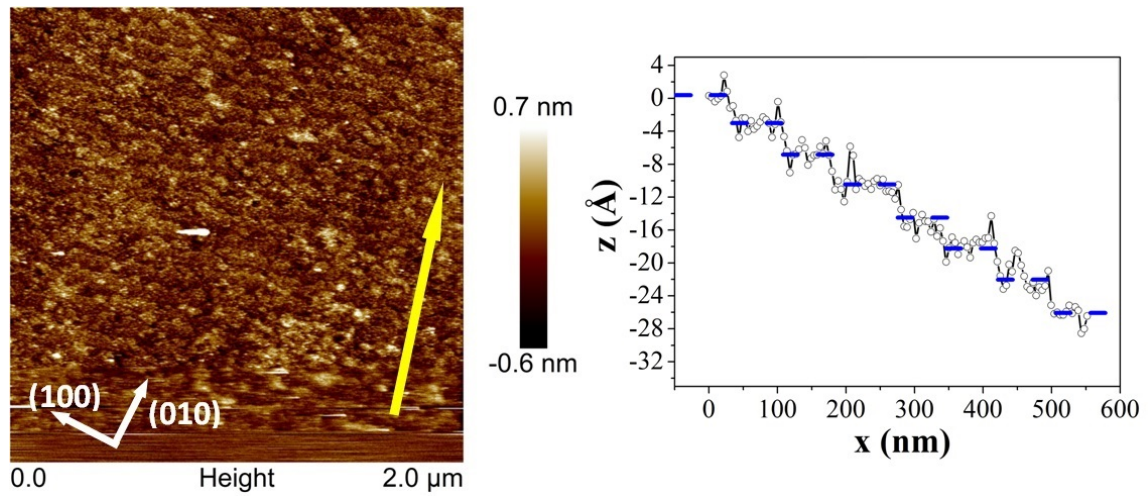


Figura 5.5: Imagen de AFM de la muestra $B-LS_{0,1}MO(4)$. La flecha amarilla indica la orientación de las terrazas en la superficie. Perfil de profundidad tomado a partir de la imagen de AFM en la dirección de las terrazas. Las líneas discontinuas sirven como ayuda para distinguir los saltos de una celda unidad.

¹La rotación se hace simplemente para mejorar la calidad de la imagen y no tiene motivo físico alguno.

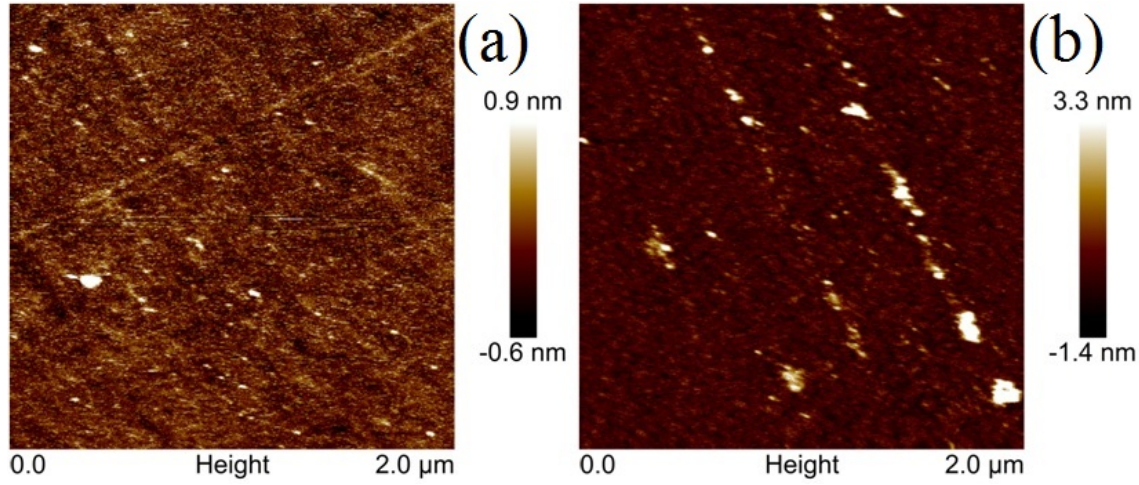


Figura 5.6: Imagen de topografía de la muestra (a) $B - LS_{0,1}MO(2)$ y (b) $B - LS_{0,04}MO(4)$.

Muestra	R_q (nm)
$B - LS_{0,1}MO(4)$	0,209
$B - LS_{0,1}MO(3)$	0,247
$B - LS_{0,1}MO(2)$	0,267
$B - LS_{0,04}MO(4)$	0,577
$B - LS_{0,04}MO(3)$	0,330
$B - LS_{0,04}MO(2)$	0,388

Cuadro 5.2: Rugosidad de la serie de bicapas, calculada a partir de las imágenes de AFM.

La superficie de la bicapa $B - LS_{0,1}MO(4)$ presenta una estructura regular de terrazas de aproximadamente 80 nm de ancho y una celda unidad de alto ($\sim 4 \text{ \AA}$). El perfil de profundidades que se puede ver en la figura 5.5 muestra los saltos discretos de una celda unidad de altura, al barrer la superficie en la dirección perpendicular a las terrazas (indicada con una flecha en las imágenes). La $B - LS_{0,1}MO(3)$ (no se muestra) también presenta una estructura de terrazas cuya orientación es similar a la que se observa en la $B - LS_{0,1}MO(4)$. Sin embargo, es importante destacar que en la $B - LS_{0,1}MO(4)$ la rugosidad es menor y la estructura se extiende de forma coherente en un área mayor que en la $B - LS_{0,1}MO(3)$, donde el tamaño lateral de

las terrazas es más pequeño. El crecimiento en terrazas reproduce la morfología de la superficie del sustrato, que generalmente presenta este tipo de topografía. Notar que para estas muestras en particular, la orientación de las terrazas es muy similar a la orientación cristalográfica definida por los ejes $[100]$ y $[010]$ del sustrato STO , de modo que el eje $[100]$ es prácticamente paralelo a las terrazas, mientras que el eje $[010]$ es perpendicular a las mismas. Es importante aclarar que esta coincidencia es particular de estas muestras y no puede generalizarse para todos los sustratos. A diferencia de lo que ocurre en la $B - LS_{0,1}MO(4)$ y $B - LS_{0,1}MO(3)$, la estructura de terrazas no se llega a distinguir en la superficie del resto de la serie de muestras (figura 5.6). En todos los casos las características de las imágenes presentadas se reproducen en otras regiones de la superficie. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la microscopía de fuerza atómica es una técnica de caracterización local, que no necesariamente refleja la morfología general de la superficie.

5.2. Comportamiento magnético

En el capítulo 4 estudiamos anisotropías magnéticas en películas donde los efectos de tamaño son apreciables. Para muestras con espesores de ~ 15 podemos suponer que las contribuciones a la anisotropía que provienen del tamaño son despreciables frente al resto de las contribuciones. En consecuencia, asumimos en este Capítulo que los momentos magnéticos del $LS_{0,33}MO$ se orientan siempre en el plano de las películas. En películas delgadas de $LS_{0,33}MO$ sobre STO existen tres contribuciones importantes que determinan la anisotropía magnética en el plano: magnetocristalina, morfología y forma. La primera es una anisotropía biaxial, de orden 4, que proviene de las tensiones expansivas en la estructura del $LS_{0,33}MO$ debido al sustrato, la segunda da lugar a un eje uniaxial que coincide con la simetría que presenta la topografía en la superficie y la tercera es propia de las películas delgadas e isotrópica en todas las direcciones paralelas al plano fácil [123]. En general, la anisotropía biaxial presenta un eje fácil en la dirección $[110]$ relativa a la estructura del sustrato de STO y un eje difícil en $[100]$ [13, 125]. Por otro lado, la anisotropía uniaxial es propia de cada muestra y depende fuertemente de la morfología superficial. La competencia entre estas contribuciones a distintas temperaturas es fundamental para explicar

los mecanismos de inversión de la magnetización y la estructura de dominios en el $LS_{0,33}MO$ [181].

Para describir la naturaleza de la inversión de la magnetización en la serie de bicapas, así como también su dependencia con la orientación del campo magnético se midieron ciclos de histéresis a distintas temperaturas y con el campo magnético orientado en la direcciones $[100]$ y $[010]$, las cuales coinciden con los ejes cristalográficos del sustrato de STO .

serie $B - LS_{0,1}MO(t)$

En la figura 5.7 se comparan las curvas de histéresis y la magnetización de saturación para una de las bicapas de la serie y para la muestra de referencia $LS_{0,1}MO(133)$. En ambos casos la temperatura de Curie es de 330 K y la magnetización de saturación alcanza los $3,67 \mu_B/Mn$, ambos valores muy similares a los esperados para el compuesto $LS_{0,33}MO$ [125]. El resto de las bicapas de la serie muestran los mismos valores, tanto para la temperatura de Curie como para la magnetización de saturación. En base a estos resultados se deduce que no hay modificaciones significativas en el espín total y en la interacción de intercambio, a pesar de las diferencias en las tensiones estructurales entre películas de 133 nm y de ~ 15 nm. Por otro lado, si comparamos el comportamiento a campos bajos notamos diferencias significativas en la inversión de la magnetización. La muestra de 133 nm invierte su magnetización abruptamente a campos muy bajos ($H_C \sim 5$ Oe), mientras que la inversión en las bicapas ocurre a campos más altos y adoptan formas más complejas.

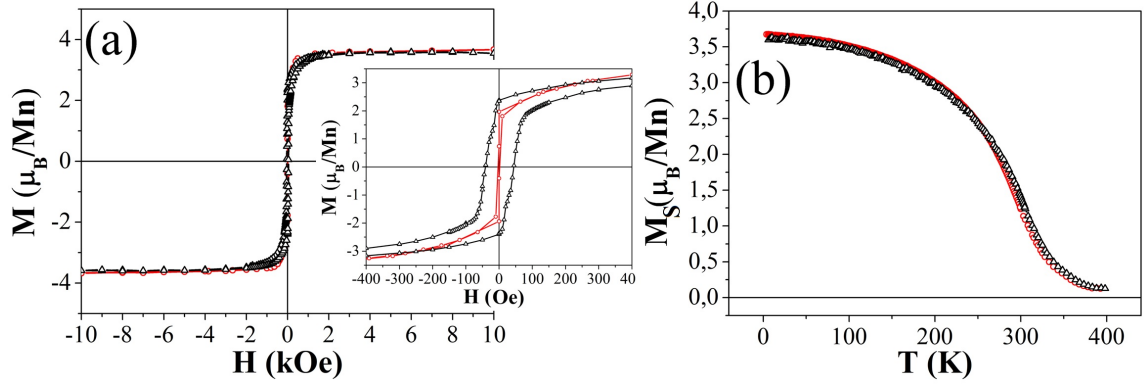


Figura 5.7: (a) Ciclos M vs H y (b) medidas M vs T a 4 K de las muestras (Δ) $B - LS_{0,1}MO(4)$ y ($\circ$) $LS_{0,33}MO(133)$, con el campo magnético orientado en la dirección $[100]$. El gráfico insertado en (a) muestra el detalle a campos bajos del ciclo.

En la figura 5.8 se comparan los procesos de inversión de la magnetización a 4 K, para las muestras $B - LS_{0,1}MO(2)$ (sin terrazas), $B - LS_{0,1}MO(2)$ (mixto) y $B - LS_{0,1}MO(4)$ (con terrazas), con el campo aplicado en las direcciones $[100]$ y $[010]$. La inversión es marcadamente distinta al cambiar la orientación del campo magnético y también al variar el espesor de la capa superior de $LS_{0,1}MO$. Las diferencias más importantes se ven entre la muestra que presenta la estructura regular de terrazas y las otras dos muestras, donde la morfología de la superficie no está bien definida. En la dirección $[100]$ ($\circ$) notamos que la $B - LS_{0,1}MO(4)$ presenta dos etapas de inversión, donde la primera ocurre de manera abrupta y la segunda de forma más gradual. En cambio, la inversión de las otras dos muestras en esta orientación se produce en una única etapa, cuya pendiente dM/dH es muy similar a la que se observa en la primera etapa de inversión en la $B - LS_{0,1}MO(4)$. En base a estas observaciones definimos el campo H_1 como el máximo en dM/dH , donde ocurre la inversión abrupta de la magnetización (se indica en la figura 5.8(a)).

Si nos centramos en la dirección $[010]$ (∇) nuevamente vemos las diferencias en la inversión entre muestras con distinta morfología superficial. En este caso, la muestra con terrazas presenta dos etapas de inversión claramente diferenciadas, que definimos a partir de los campos H_2 y H_3 , indicados en la figura. Este tipo de inversión persiste al menos hasta 180 K. En las otras dos muestras el proceso de

inversión parece ocurrir en una única etapa, aunque la pendiente varía entre una muestra y otra.

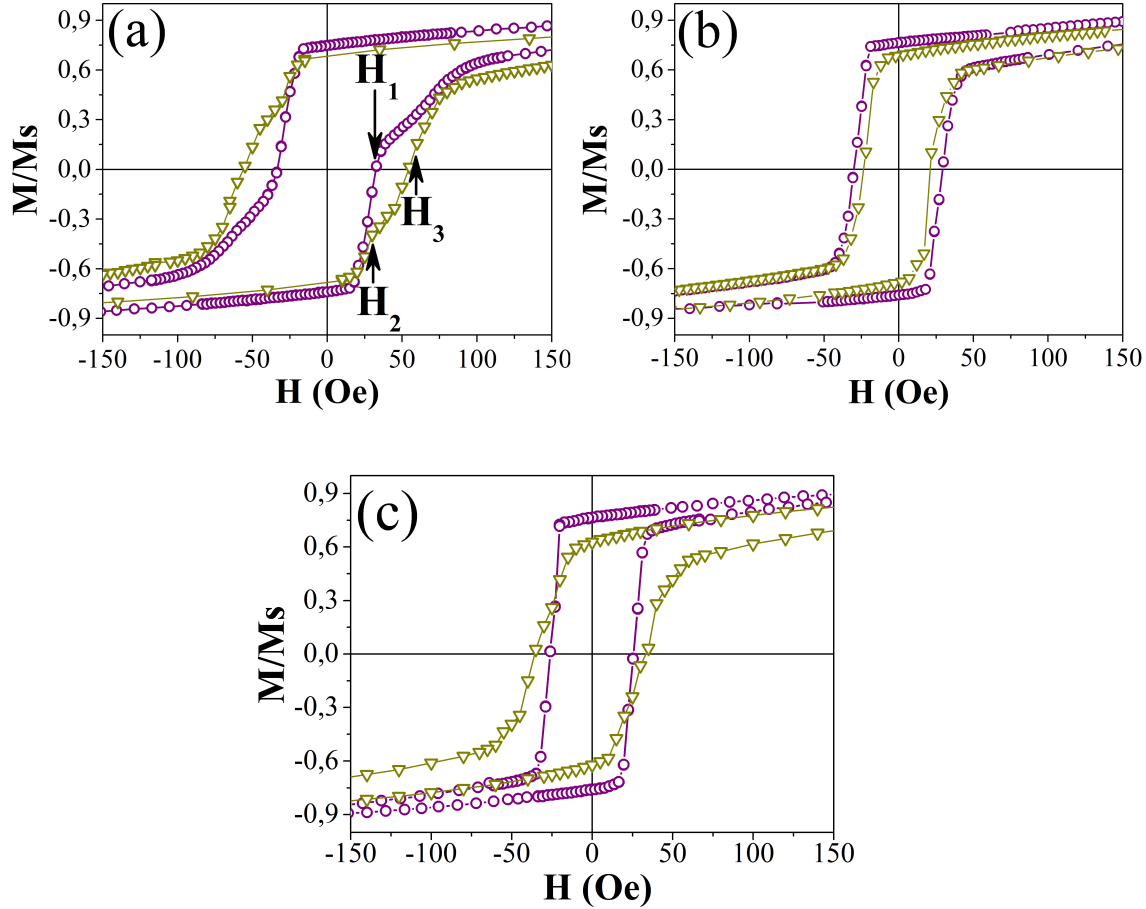


Figura 5.8: Ciclos normalizados M/M_s vs H medidos a 4 K, con el campo magnético orientado en la dirección ($\circ$) $[100]$ y (∇) (010) , de las muestras (a) $B-Ls_{0,04}MO(4)$ (con terrazas), (b) $B-Ls_{0,04}MO(3)$ (mixto) y (c) $B-Ls_{0,04}MO(4)$ (sin terrazas). Se indican los campos H_1 , H_2 y H_3 con una flecha, definidos como el campo para el cual dM/dH es máxima.

En base a estos resultados se infiere que la estructura de terrazas es determinante para la anisotropía magnética de las películas. Sin embargo, hemos visto en el capítulo 4 que existen otras contribuciones a la anisotropía en películas delgadas que compiten entre sí y según sus orígenes tendrán distinta influencia al variar la temperatura.

Para estudiar los efectos térmicos en la anisotropía, analizamos la dependencia de los campos H_1 , H_2 y H_3 con la temperatura en la figura 5.9 y la magnetización remanente (normalizada) M_r/M_s con el campo orientado en ambas direcciones en la figura 5.10. Para facilitar la comparación, mostramos H_n y M_r/M_s vs T para la muestra $B - LS_{0,1}MO(4)$ (con terrazas) y $B - LS_{0,1}MO(4)$ (sin terrazas). Con respecto a la evolución de los H_n ($n = 1, 2, 3$), la diferencia más importante entre las muestras con distinta morfología se hace evidente en la presencia del campo H_3 , que sólo es visible en la muestra que presenta la estructura de terrazas. Esta inversión no sólo ocurre a campos más altos, sino que además su dependencia con la temperatura difiere cualitativamente con la obtenida para los H_1 y H_2 . De igual manera, la magnetización remanente refleja el contraste en la inversión de la magnetización para ambas direcciones. Si comparamos entre las direcciones $[100]$ y $[010]$, para ambas muestras se observan valores de M_r/M_s mayores en la dirección $[100]$ a bajas temperaturas.

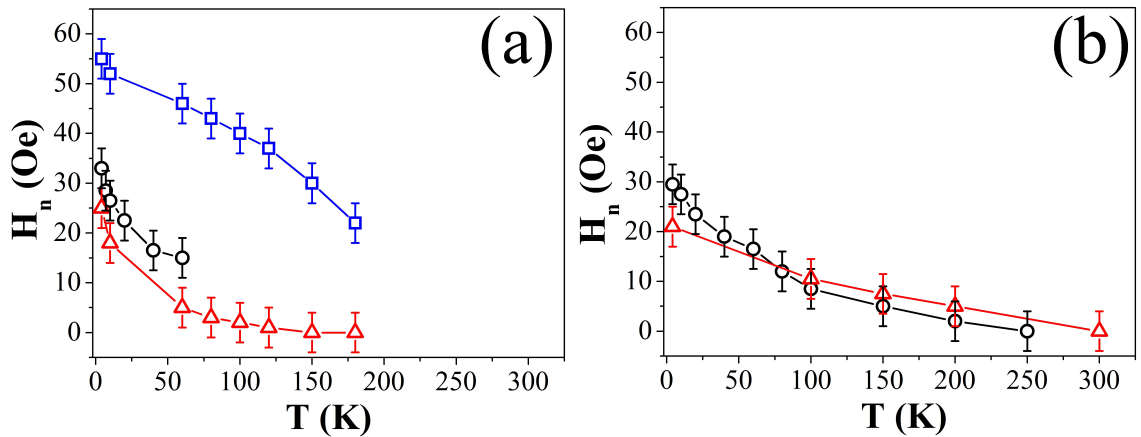


Figura 5.9: Dependencia con la temperatura de los campos ($\circ$) H_1 $[100]$, ($\triangle$) H_2 $[010]$ y ($\square$) H_3 $[010]$ de las muestras (a) $B - LS_{0,1}MO(4)$ y (b) $B - LS_{0,1}MO(2)$.

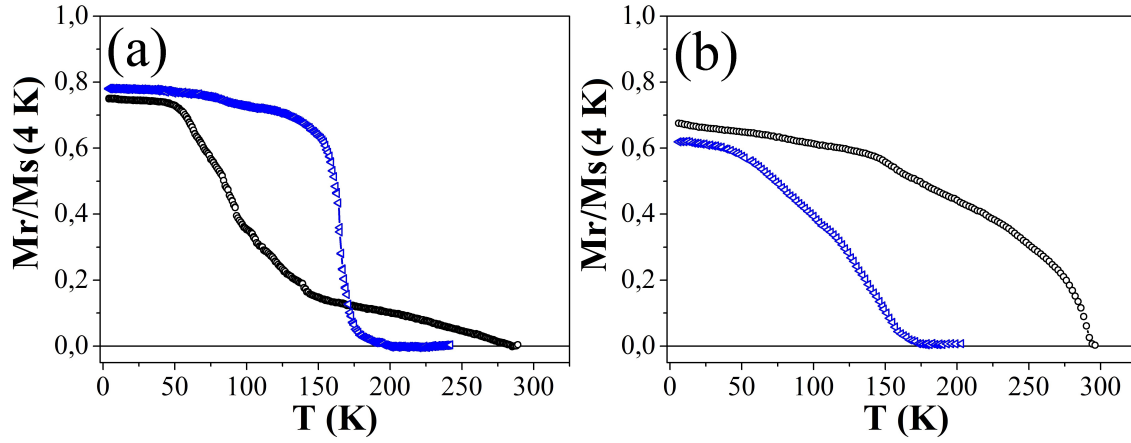


Figura 5.10: $M_r/M_s(4\text{K})$ vs T de las muestras (○) $B - \text{LS}_{0,1}\text{MO}(4)$ y (◄) $B - \text{LS}_{0,1}\text{MO}(2)$ con el campo orientado en la dirección (a) [100] y (b) [010].

Sin embargo, en el caso de la muestra $B - \text{LS}_{0,1}\text{MO}(4)$ se observa una caída más pronunciada de la M_r/M_s en la dirección [100] en ~ 50 K, que invierte la relación entre ambas orientaciones. La forma de los ciclos de histéresis pone en evidencia que la inversión de la magnetización es compleja y no es trivial distinguir un eje de fácil magnetización. La pendiente del ciclo de histéresis a bajos campos sugiere que la orientación [100] puede ser un eje de fácil magnetización, lo que da lugar a un campo de inversión menor al observado para la dirección [010]. Este hecho también se refleja en la dependencia con la temperatura de la M_r/M_s y del H_n , que en ambos casos disminuyen de manera abrupta. Aquí se pone en evidencia la correlación de estos resultados con la orientación preferencial de la estructura de terrazas que presenta esta bicapa (figura 5.5). Aparece una anisotropía uniaxial paralela a las terrazas y orientada en un ángulo cercano a la dirección [100], que genera un aumento de la magnetización remanente a bajas temperaturas en esta dirección, con respecto a la dirección [010].

Existen dos mecanismos básicos para la inversión de la magnetización en materiales magnéticos. Por un lado puede haber una rotación coherente de la magnetización (monodominio) y por otro lado pueden existir fenómenos de nucleación de dominios magnéticos orientados en distintas direcciones [45]. Un ciclo de histéresis basado en la rotación coherente de la magnetización puede ser explicado mediante un modelo sencillo de monodominio de Stoner-Wohlfarth, que considera las contribu-

ciones más importantes a la anisotropía en estos materiales. En cambio, los procesos de nucleación de dominios e inversión de la magnetización mediante desplazamientos de paredes de dominio requieren modelos más complejos para poder reproducir los ciclos de histéresis con simulaciones computacionales. La influencia de uno u otro mecanismo puede depender de la orientación del campo aplicado con respecto a los ejes de anisotropía. Con el objeto de comprobar la validez del modelo de Stoner Wohlfarth en estas muestras, consideramos una película delgada de $LS_{0.33}MO$ con una anisotropía biaxial de constante k_b orientada en la dirección $[110]$ y una uniaxial de constante k_u , orientada en un ángulo α respecto a la dirección $[100]$ (figura 5.11). En ese caso la energía libre se escribe como:

$$E = -MH \cos \theta - k_b \cos^2 \left(\theta - \frac{\pi}{4} \right) \sin^2 \left(\theta - \frac{\pi}{4} \right) - k_u \sin^2(\theta - \alpha) \quad (5.1)$$

donde θ es el ángulo entre la magnetización M y el eje $[100]$ y α es el ángulo entre la dirección de las terrazas y la dirección $[100]$. Este último grado de libertad se incluye en el modelo en base al ángulo entre las terrazas y la dirección $[100]$, según se ha mostrado en la figura 5.5. En este caso se asume que la magnetización se encuentra siempre orientada en el plano de las películas debido a la contribución de la anisotropía de forma. La minimización de la energía libre con el campo orientado en ambas direcciones resulta en las curvas de histéresis que se muestran la figura 5.11. Para el cálculo se considera que $k_b = -2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$, $k_u = -10^4 \text{ erg/cm}^3$ y $\alpha = 30^\circ$. Los valores elegidos para la anisotropía magnetocristalina y la uniaxial se encuentran en el orden de magnitud de lo reportado para el material a bajas temperaturas [13, 174, 180]. Si bien el modelo de Stoner Wohlfarth no es suficiente para describir de manera exacta el comportamiento magnético, se puede ver que reproduce con gran precisión el proceso de inversión en dos etapas y el valor aproximado del campo coercitivo para la orientación $[010]$, para valores razonables de las constantes de anisotropía. La anisotropía uniaxial introduce una asimetría entre las direcciones $[100]$ y $[010]$, lo que a su vez genera un leve cambio en el campo coercitivo al comparar ambas direcciones. Por otro lado, en la dirección $[100]$ la forma de la histéresis no coincide con la que se obtiene del modelo de monodominio, lo que sugiere que la inversión de la magnetización con el campo orientado en la dirección de la anisotropía uniaxial incluye mecanismos de nucleación de dominios [214].

En películas delgadas habría que considerar también la anisotropía uniaxial inducida por deformaciones (magnetostrictiva), que para estructuras tensionadas con una deformación de $\epsilon_{xx} = 0,83\%$ induce una contribución a la energía libre de orden de magnitud similar a las ya mencionadas. Sin embargo, en nuestro caso el agregado de dicha contribución no modifica sustancialmente la forma general de la histéresis a lo largo del eje difícil [010]. El modelo de monodominio también permite observar que la contribución principal a la anisotropía es de origen magnetocristalino (notar que hay un orden de magnitud de diferencia entre k_b y k_u) y que cuando $k_b \simeq k_u$, el contraste entre las curvas de histéresis en ambas direcciones se incrementa (esto último no se muestra explícitamente).

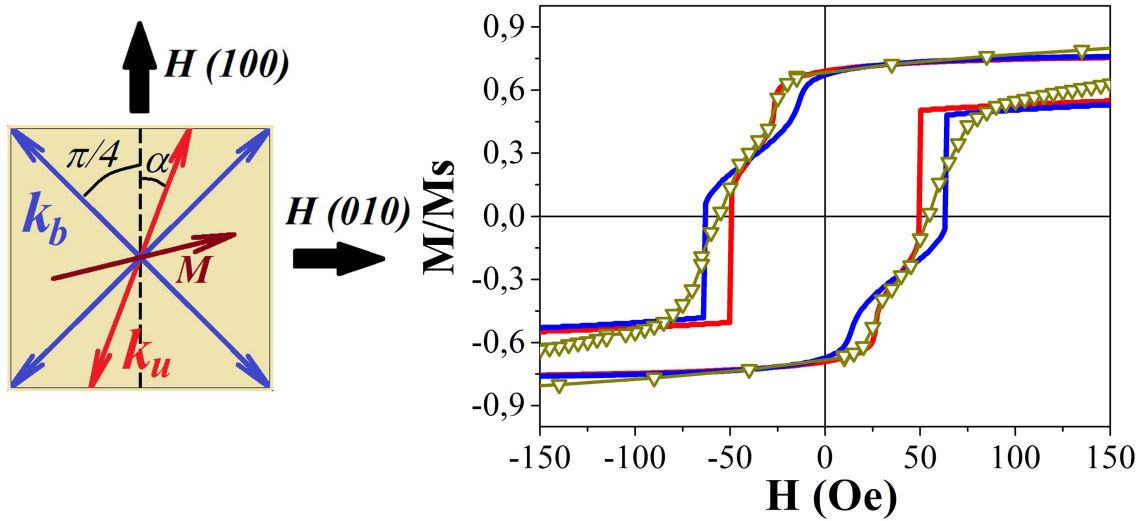


Figura 5.11: El esquema indica la dirección de la anisotropía biaxial de constante k_b , orientada en la dirección [110] y la uniaxial de constante k_u , orientada en un ángulo α con respecto a la dirección [100]. Se muestran las curvas de histéresis obtenidas a partir del modelo de Stoner Wohlfarth, en base a las contribuciones descritas en el esquema. El gráfico muestra la simulación obtenida con el campo magnético aplicado en la dirección [100] (—) y [010] (—). A modo de comparación, también se incluye la histéresis medida a 4 K de la $B - \text{LS}_{0,1}\text{MO}(4)$ en [010] (∇).

La ausencia de correlaciones de largo alcance en la morfología de la superficie da como resultado procesos de inversión similares para las direcciones [100] y [010],

como se observa en las figuras 5.8(b) y (c). La anisotropía uniaxial de las terrazas rompe la simetría entre las direcciones ortogonales y da lugar a las diferencias que se observan en la figura 5.8(a). Es importante alcarar que el modelo planteado sólo explica los aspectos generales del proceso de inversión. De hecho, la $B - LS_{0,1}MO(2)$ parece tener una contribución uniaxial a la anisotropía en la dirección $[100]$, que no se refleja directamente en las imágenes tomadas por microscopía de fuerza atómica (figura 5.6). La existencia de la anisotropía uniaxial depende de la morfología del sustrato y de la reproducibilidad de dicha estructura en la superficie de la manganita. Esta contribución también se observa en películas únicas de $LS_{0,33}MO$ y por tanto no parece haber una correlación directa con el magnetismo de la capa superior de LS_xMO .

Hasta el momento no se han hecho distinciones entre el magnetismo intrínseco de las manganitas $LS_{0,1}MO$ y el del $LS_{0,33}MO$. Hemos mostrado en el capítulo 4 que la temperatura de Curie de las manganitas de bajo dopaje es inferior a la temperatura ambiente y la interacción de intercambio entre iones vecinos es sensible al espesor de las películas. En particular, mostramos que la temperatura en la cual se anula la magnetización remanente (figura 4.4(d)) disminuye con el espesor. En este sentido, la magnetización remanente es sensible a las interacciones de intercambio de ambas capas magnéticas y puede resultar útil para discernir entre las contribuciones de ambos materiales. Notar que la magnetización remanente de la $B - LS_{0,1}MO(2)$ en $[100]$ muestra dos disminuciones bien diferenciadas de la M_r a distintas temperaturas. La primera de ellas ocurre en alrededor de ~ 80 K, donde la magnetización disminuye en un 10 % aproximadamente, para luego volver a caer hasta anularse en alrededor de 170 K.² Según lo visto en la sección 4.2, la magnetización de saturación de las manganitas de bajo dopaje en nuestras muestras alcanza valores mayores a $3,7 \mu_B/Mn$ para campos de 3 T. En base a esto, se ve que la relación entre los espesores de ambas capas (ver cuadro 5.1) y la relación entre la primera disminución de la magnetización y la segunda guardan la misma proporción en ambos casos (90 %/10 %). En consecuencia, atribuimos la primera disminución de la magnetización a la manganita de bajo dopaje y la segunda al $LS_{0,33}MO$. Esto sugiere que a pesar de eventuales acoples magnéticos entre las capas, localmente cada una conserva

²La muestra $B - LS_{0,1}MO(3)$ tiene un comportamiento similar (no se muestra) a la $B - LS_{0,1}MO(2)$.

sus interacciones de intercambio intrínsecas. Si comparamos las otras dos bicapas con la $B - \text{LS}_{0,1}\text{MO}(4)$, vemos que esta última presenta un comportamiento anómalo de la M_r , la cual disminuye de forma más gradual, aunque con un cambio de pendiente en ~ 80 K que denota la presencia de la manganita $\text{LS}_{0,1}\text{MO}$. Este tipo de curvas suponen la existencia de inhomogeneidades magnéticas en la muestra, sumado a la asimetría que genera la contribución uniaxial.

$B - \text{LS}_{0,04}\text{MO}(t)$

A modo de comparación, se realizó un análisis similar sobre las muestras $B - \text{LS}_{0,04}\text{MO}(t)$, que difieren de las anteriores en el dopaje de Sr que presenta la capa superficial. Con respecto a las características magnéticas, hemos visto en el capítulo 4 que el magnetismo de películas con espesor no mayor a 4 nm no se ve afectado significativamente al modificar el dopaje de Sr de 10 % a 4 %, de modo que es esperable observar resultados similares entre las muestras. Además, se espera que la contribución de las capas superficiales de entre 2 y 4 nm de espesor sea débil en comparación con el espesor total.

En la figura 5.12(a) se pueden ver los ciclos de histéresis de la muestra $B - \text{LS}_{0,04}\text{MO}(4)$ con el campo orientado en $[100]$ y $[010]$. También se comparan los ciclos en $[100]$ de las tres muestras de la serie $B - \text{LS}_{0,04}\text{MO}(t)$ y por último se muestra dependencia con la temperatura de la magnetización remanente normalizada $M_r/M_s(4\text{K})$, para la muestra $B - \text{LS}_{0,04}\text{MO}(4)$ en ambas direcciones. Por un lado, ninguna de las muestras presenta una inversión de la magnetización en dos etapas como la que se observa para la $B - \text{LS}_{0,1}\text{MO}(4)$. Por el contrario, en todos los casos la inversión es abrupta y ocurre en una única etapa, tanto para la dirección $[100]$ como para la $[010]$. A su vez, la dependencia con la temperatura de la M_r muestra dos etapas de demagnetización en la dirección $[100]$ (atribuidas a ambas capas magnéticas) y una demagnetización gradual en la dirección $[010]$. Notar que la presencia de la capa superior solo se hace evidente a lo largo del eje $[100]$, lo cual pone de manifiesto que durante el proceso de demagnetización con el campo paralelo el eje $[010]$, ambas capas se desmagnetizan solidariamente. En términos generales se puede ver que esta serie presenta características similares a las obtenidas para la

serie $B - LS_{0,1}MO(t)$ en ausencia de terrazas.

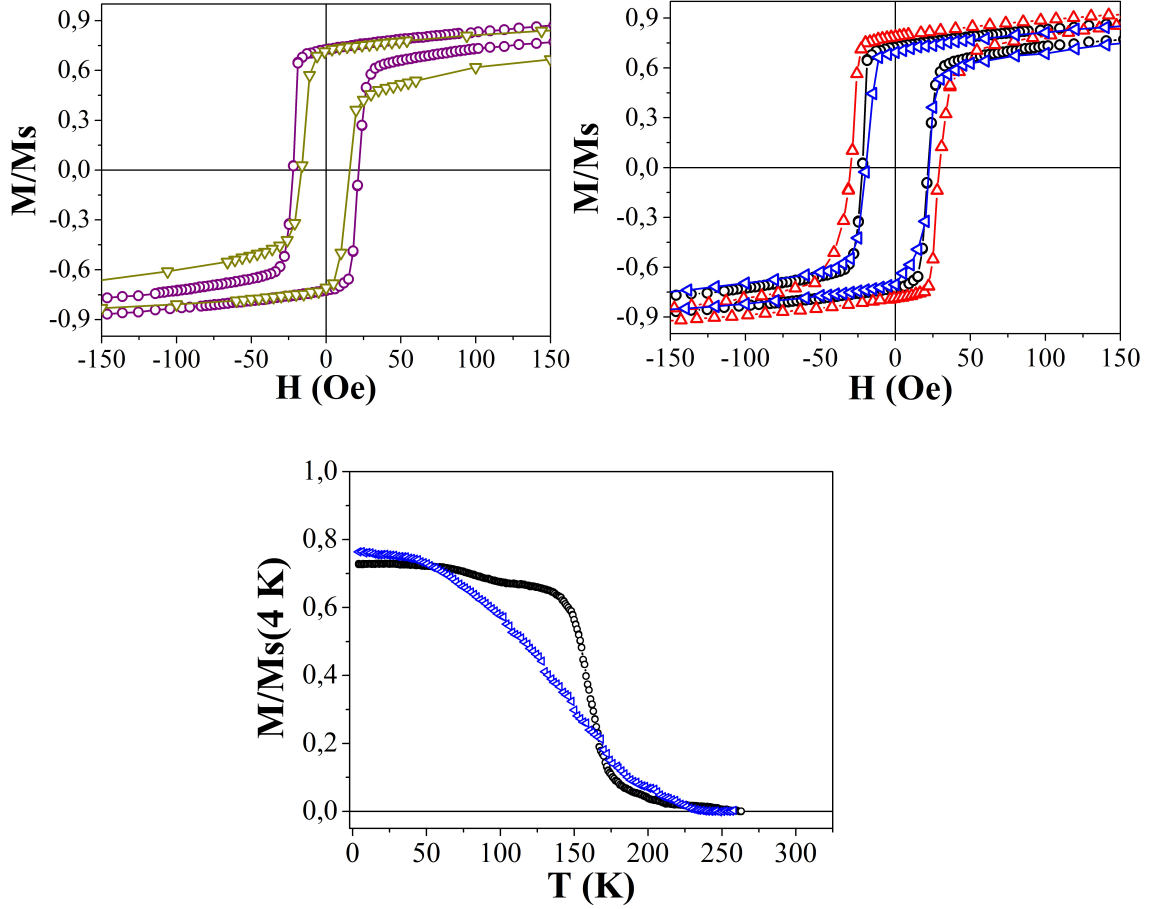


Figura 5.12: (a) Ciclos M/M_s vs H medidos a 4 K para la muestra $B-LS_{0,04}MO(4)$, con el campo magnético orientado en $(\circ)$ [100] y (∇) [010]. (b) Ciclos M/M_s vs H a 4 K para las muestras $(\circ)$ $B-LS_{0,04}MO(4)$, $(\triangle)$ $B-LS_{0,04}MO(4)$ y $(\triangleleft)$ $B-LS_{0,04}MO(4)$ en [100]. (c) $M_r/M_s(4 K)$ vs T de las muestra $B-LS_{0,1}MO(4)$ medida en $(\circ)$ [100] y $(\triangleleft)$ [010].

Es importante recalcar que a pesar de las diferencias en la forma de las curvas M_r vs T al cambiar la orientación del campo magnético, se verifica que la temperatura para la cual se anula la M_r se conserva para cada muestra, dado que se rige fundamentalmente por las interacciones de intercambio, que no dependen de la orientación del campo aplicado.

5.3. Efectos de la transición de fase estructural del sustrato

Resta discutir cuál es la influencia del *STO* en el proceso de inversión de la magnetización y en la demagnetización del material. Para evaluar sus efectos, fabricamos una muestra de composición *STO*//*LS*_{0,33}*MO*/*STO* (1,5 nm)/*LS*_{0,04}*MO*, donde los espesores de las manganitas son iguales a los de la muestra *B* – *LS*_{0,04}*MO*(4).

En este tipo de estructuras magnéticas, la magnetización remanente no solo es sensible a la interacción magnética entre *LS*_{0,33}*MO* y la manganita de bajo dopaje. La estructura cristalina de estos materiales es epitaxial y se encuentra tensionada debido al desajuste del parámetro de red entre el *LS*_{0,33}*MO* y el del sustrato de *STO*. Por este motivo, es esperable que distorsiones estructurales en el sustrato puedan influir en la estructura cristalina del *LS*_{0,33}*MO* y por ende en sus propiedades magnéticas. El *STO* sufre una transición estructural antiferrodistorciva (AFD) a 105 K, en la cual pasa de tener una celda cúbica (*I4/mcm*) con parámetros de red $a_c = 3,905 \text{ \AA}$ a una tetragonal, donde los parámetros de celda son $a_t \approx a_c/\sqrt{2}$ y $c_t \approx a_c/2$ [73]. Los efectos de esta transición no siempre son visibles en el magnetismo del *LS*_{0,33}*MO*, su sensibilidad a dicho cambio estructural dependerá de las tensiones inducidas en la estructura del material. Para estudiar la influencia de la transición del *STO* en el magnetismo del *LS*_{0,33}*MO*, crecimos una muestra similar a la bicapa *B* – *LS*_{0,04}*MO*(4), en la cual depositamos 1,5 nm de *STO* entre el *LS*_{0,33}*MO* y la manganita de bajo dopaje. En la figura ?? se comparan los ciclos de histéresis de ambas muestras a 4 K y la dependencia con la temperatura de la magnetización remanente. La inversión de la magnetización no cambia significativamente con el agregado de la intercapa de *STO*, sin embargo la magnetización remanente muestra una discontinuidad en $T = 105\text{K}$ para la muestra con la intercapa de *STO*, de modo que a temperaturas mayores la magnetización es menor a la que se observa a bajas temperaturas. Notar que este salto no se observa en la *B* – *LS*_{0,04}*MO*(4), ni tampoco es visible en ninguna de las otras muestras de la serie. Este resultado da cuenta del contraste entre la interfaz *STO*/*LS*_{0,33}*MO* en el sustrato y la interfaz *STO*/*LS*_{0,33}*MO* en la superficie del *LS*_{0,33}*MO*. Si bien tanto el sustrato como la intercapa de *STO* sufren la AFD, la estructura cristalina en la superficie del *LS*_{0,33}*MO*

es más sensible a distorsiones estructurales locales que en la interfaz con el sustrato, aún con una intercapa de 1,5 nm. Por otro lado, notar que el proceso de demagnetización de la capa inferior de $LS_{0,33}MO$ (a partir de ~ 150 K) no tiene una caída abrupta para la muestra con la intercapa de STO , en contraste con la caída en una única etapa que muestra la $B-LS_{0,04}MO(4)$. Probablemente los efectos de tensiones expansivas a ambos lados del $LS_{0,33}MO$ modifiquen la estructura de dominios en el material.

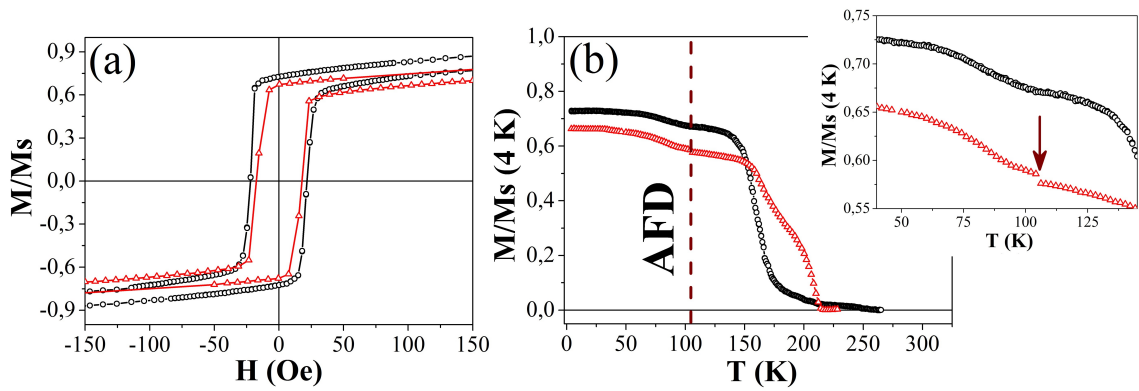


Figura 5.13: (a) Ciclos M/M_s vs H medidos a 4 K y (b) M_r/M_s vs T para las muestras (○) $B-LS_{0,04}MO(4)$ y la de composición (△) $STO/LS_{0,33}MO/STO$ (1,5 nm)/ $LS_{0,04}MO$, con el campo magnético orientado en la dirección [100]. En (b) se indica con una flecha el salto en la magnetización debido a la transición estructural del STO . El gráfico insertado muestra en detalle la transición.

Capítulo 6

Interfaces: polarización de espín y ocupación orbital

El concepto de ruptura de simetría es un aspecto fundamental en la comprensión de las propiedades físicas inherentes a las interfaces. De hecho, el magnetismo se asocia directamente a la simetría de inversión temporal $t \rightarrow -t$ en el Hamiltoniano, ya que el operador de espín invierte su signo ante la inversión temporal.

Los óxidos de metales de transición son materiales ideales para estudiar sistemas de electrones correlacionados, en los cuales existe una fuerte interrelación entre los grados de libertad de carga, espín y orbitales [81]. Estas correlaciones inducen diversos patrones de ruptura de simetría, que dan lugar a propiedades físicas intrínsecas de las interfaces. El estudio de interfaces no sólo se limita a la comprensión de las propiedades físicas fundamentales, sino también a las implicancias que estos fenómenos puedan tener en la funcionalidad de dispositivos espintrónicos. En particular, en junturas túnel magnéticas (MTJ) la estructura electrónica en las interfaces entre el electrodo ferromagnético y la barrera aislante depende de la simetría de los orbitales a ambos lados de la interfaz y del solapamiento entre los mismos, lo cual influye en la polarización de espín y por tanto en la corriente túnel dependiente de espín de los portadores [191]. Uno de los sistemas más estudiados en este aspecto es la interfaz $LS_{0,33}MO/STO$, cuya implementación en MTJ da lugar a valores de magnetoresistencia túnel (TMR) menores a los esperados, a pesar de que en la mananita la polarización de espín es del $\sim 100\%$ [24]. Esta disminución en la TMR se

atribuye a una depreciación del magnetismo de las interfaces, debido a fenómenos de ruptura de simetría [124, 182, 219], efectos de interdifusión entre el $LS_{0,33}MO$ y el STO , [22, 133, 147, 182] o fenómenos de transferencia de carga [58, 134]. Con el objeto de evitar o disminuir estos efectos en la polarización de espín interfacial, diversos grupos han propuesto utilizar manganitas con bajo contenido de Sr , de composición LS_xMO ($0 \leq x \leq 0,1$), como barreras aislantes o intercapas en MTJ [87, 124, 182, 219]. La compatibilidad estructural y química que presentan ambos compuestos hace que el sistema $LSMO/LS_xMO$ sea especialmente atractivo para su implementación en MTJ. De hecho, se ha visto un incremento en la polarización de espín de las interfaces $LS_{0,33}MO/LMO$ con respecto a la interfaz $LS_{0,33}MO/STO$, atribuida a efectos de transferencia de carga a través de la interfaz [87, 220]. A diferencia de la barrera de STO , el LMO aporta electrones a la interfaz, lo que tiende a compensar una deficiencia efectiva de carga en el $LS_{0,33}MO$ y a estabilizar la fase ferromagnética [96]. En este contexto, nos proponemos estudiar en detalle el magnetismo en las interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$, a fin de correlacionar posibles efectos de transferencia de carga con la simetría de ocupación orbital y la evolución de la polarización de espín a lo largo del eje [001]. Las técnicas más utilizadas para evaluar las propiedades específicas de interfaces involucran el uso de radiación Synchrotron en grandes instalaciones. En este caso, utilizamos espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) en modo *Total electron yield* (TEY)¹. Esta técnica ofrece la posibilidad de estudiar la estructura de bandas en el borde de absorción de un elemento específico (en nuestro caso el Mn o el O) y además es particularmente sensible a las superficies, debido a la baja longitud de penetración de la corriente de drenaje en el modo TEY (~ 10 c.u. para las manganitas). Además, la posibilidad de controlar la polarización de la radiación incidente (circular o lineal) nos permite determinar de manera independiente la contribución magnética y orbital del elemento estudiado. A lo largo de este capítulo se describe la investigación realizada en base a las técnicas de dicroísmo circular (XMCD) y lineal (XLD), de la polarización en espín y ocupación orbital de las interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ ($x = 0$ y $x = 0,04$). Para determinar el perfil composicional a través de las interfaces, se realizaron medidas de espectroscopía de pérdida de energía de electrón (EELS) combinada con microscopía electrónica de

¹Las medidas se hicieron en la línea UE46_PGM-1 de los laboratorios BESSY/HBZ (Alemania)

transmisión de barrido con corrección de aberración (HAADF-STEM), que proveen información sobre la distribución espacial de cada especie atómica a través de la interfaz, con una resolución de ~ 3 c.u. Los resultados obtenidos permitieron determinar la correlación que existe entre la evolución espacial de la polarización de espín a través de interfaces, el gradiente en el contenido de Sr , la movilidad de los portadores de carga y las variaciones locales en las deformaciones estructurales de la red.

Se estudiaron dos series de bicapas crecidas sobre sustrato de STO (001). La serie $t - LMO$ se creció con el equipo *YAG* y consta de cuatro bicapas con ~ 20 nm de $LS_{0,33}MO$ como electrodo inferior y la manganita de composición nominal LMO depositada sobre el electrodo, cuyos espesores nominales son 1,2 nm, 2 nm, 2,7 nm y 4,7 nm. La serie $t - LS_{0,1}MO$ se creció con el equipo *Real* y consta de cuatro bicapas con ~ 25 nm de $LS_{0,33}MO$ como electrodo inferior y la manganita de composición nominal $LS_{0,1}MO$ depositada sobre el electrodo, cuyos espesores nominales t son 1,9 nm, 3,1 nm, 3,9 nm y 5,9 nm. Además, se crecieron muestras de referencia de $LS_{0,33}MO$ de ~ 30 nm, $LS_{0,1}MO$ de ~ 20 nm y LMO de ~ 25 nm.

6.1. Tensiones y deformaciones estructurales

La estructura cristalina de las bicapas se determinó mediante XRD, XRR, HR-TEM y HAADF-STEM. La caracterización estructural da cuenta de la existencia de dos capas, electrodo y barrera, con distinto parámetro de red c . Para ambas series de muestras las barreras tienen un parámetro de red c mayor al del electrodo. En el cuadro 6.1 se muestra el parámetro de red en la dirección [001] del $LS_{0,33}MO$ y del LS_xMO medido para ambas series de muestras, las deformaciones de la red relativas al parámetro de red en volumen ϵ_{zz} y el cociente entre los parámetros de red en dirección perpendicular y paralela al plano (001) c/a .

Las muestras crecen texturadas con una orientación preferencial de la estructura a lo largo del eje [001]. El parámetro de red c del $LS_{0,33}MO$ se calculó a partir de las medidas de XRD y se contrastó el resultado con las imágenes STEM y HR-TEM. El parámetro de red del $LS_{0,33}MO$ es levemente distinto entre ambas series debido a que fueron crecidas en equipos distintos.

Serie	$LS_{0,33}MO$			LS_xMO		
	c (Å)	ϵ_{zz} (%)	c/a	c (Å)	ϵ_{zz} (%)	c/a
$t - LMO$	$3,87 \pm 0,05$	0,1	0,991	$3,94 \pm 0,05$	0,3	1,005
$t - LS_{0,1}MO$	$3,85 \pm 0,05$	-0,5	0,985	$3,93 \pm 0,05$	1	1,006

Cuadro 6.1: Parámetros de red c , deformaciones ϵ_{zz} y cociente c/a de las capas $LS_{0,33}MO$ y LS_xMO .

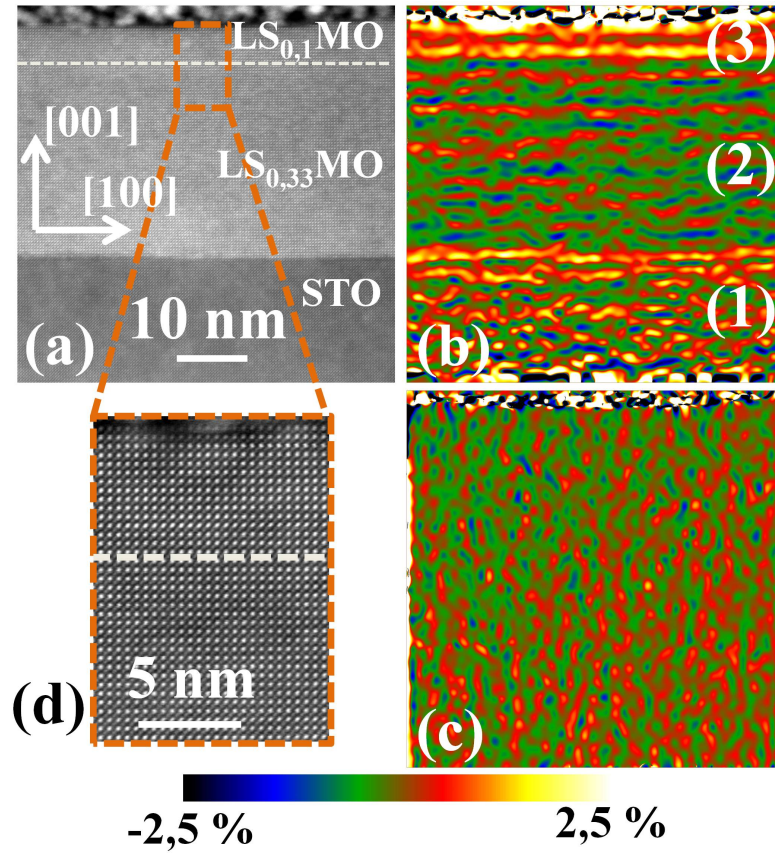


Figura 6.1: (a) Imagen tomada con HAADF-STEM de la muestra 5,9 - $LS_{0,1}MO$. La interfaz entre barrera y el electrodo se indica con una linea discontinua. (b) y (c) Mapas de deformaciones de la red a lo largo de los ejes [001] y [100] respectivamente, con la escala de colores indicada. (d) Detalle de la figura (a) en la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_{0,1}MO$.

En la figuras 6.1(a) y 6.2(a) se muestran imagenes de cortes transversales de las

muestras 5, 9 – $LS_{0,1}MO$ y 4, 7 – LMO respectivamente, adquiridos por HAADF-STEM. Las imágenes de HRTEM permiten estimar los espesores de las dos capas, que coinciden con los obtenidos por RRX.

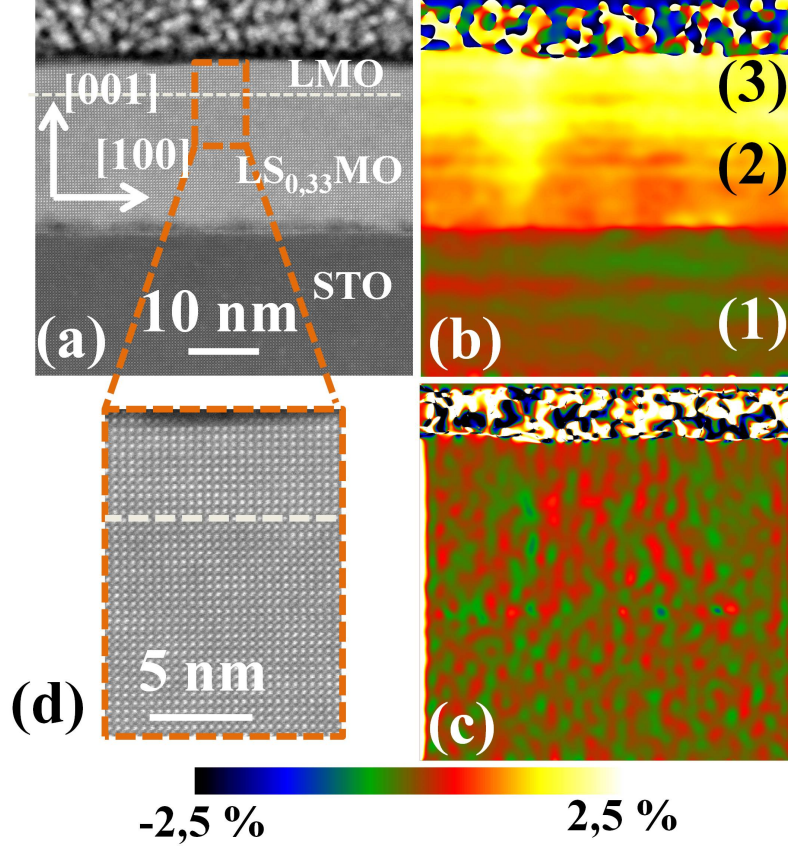


Figura 6.2: (a) Imagen de HAADF-STEM correspondiente a la muestra 4, 7 – LMO . Las descripciones de las figuras (b), (c) y (d) son análogas a las de la figura 6.1.

En nuestro caso, la presencia del ion La en la manganita de $LS_{0,33}MO$ y su ausencia en el sustrato de STO , genera un contraste claramente visible en las muestras. Por otro lado, el contraste entre el $LS_{0,33}MO$ y la barrera no llega a distinguirse con facilidad debido a la estrecha similitud en la composición química entre ambos materiales para ambas series de muestras. Las figuras 6.1(b-c) y 6.2(b-c) muestran mapas de deformaciones estructurales calculados a partir de las imágenes de HAADF-STEM, mediante el programa *General Phase Analysis* (GPA) [5, 78]. Este programa calcula localmente el parámetro de red en la dirección $[001]$ y $[100]$ y lo representa

con una escala de colores, relativo a una longitud de referencia. Los colores amarillo y rojo (verde y azul) corresponden a un aumento (disminución) en el parámetro de red a lo largo de una determinada dirección. Las deformaciones de la celda unidad a lo largo del eje [100] son uniformes para ambas muestras y no se observan diferencias singificativas entre el sustrato y las películas de manganita. Por otra parte, el mapa de deformaciones sobre el eje [001] muestra que la celda unidad del electrodo inferior de $LS_{0,33}MO$ se encuentra comprimida en la zona (2), en relación a la celda unidad cúbica del sustrato de STO , que se ubica en la zona (1). A su vez, la celda unidad en la zona (3) se encuentra expandida en relación con la estructura del sustrato. Estos resultados muestran que existe un gradiente en la deformación estructural de las manganitas a lo largo del eje [001] en la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$, en la cual el sistema evoluciona desde una estructura cuya celda unidad está comprimida en el plano, $c < a$, para las capas internas, hacia una celda unidad expandida, $c > a$, al llegar a la superficie. La disrupción estructural en la interfaz se debe al gradiente que existe en la relación La/Sr en la dirección [001], con el consecuente aumento en el volumen de la celda unidad en las capas superficiales.

6.2. Composición química en las interfaces de $LS_{0,33}MO/LS_xMO$

Mediante imágenes de HAADF-STEM

En base al contraste que tienen las imágenes de HAADF-STEM según el número atómico del elemento, es posible evaluar el perfil composicional de las bicapas analizando la intensidad de la señal HAADF a lo largo del eje [001]. En la figura 6.3 se muestran los perfiles obtenidos para las muestras 5, 9 – $LS_{0,1}MO$ y 4, 7 – $LS_{0,1}MO$ respectivamente, en función de la posición z . Los perfiles muestran que en la zona cercana a la superficie donde se encuentra la manganita LS_xMO la intensidad aumenta, lo que pone en evidencia un mayor contenido de La en dicha región. La dispersión en las curvas se debe a las oscilaciones en la intensidad, cuyo período coincide con la longitud de la celda unidad, como se muestra en las ampliaciones de la zona recuadrada.

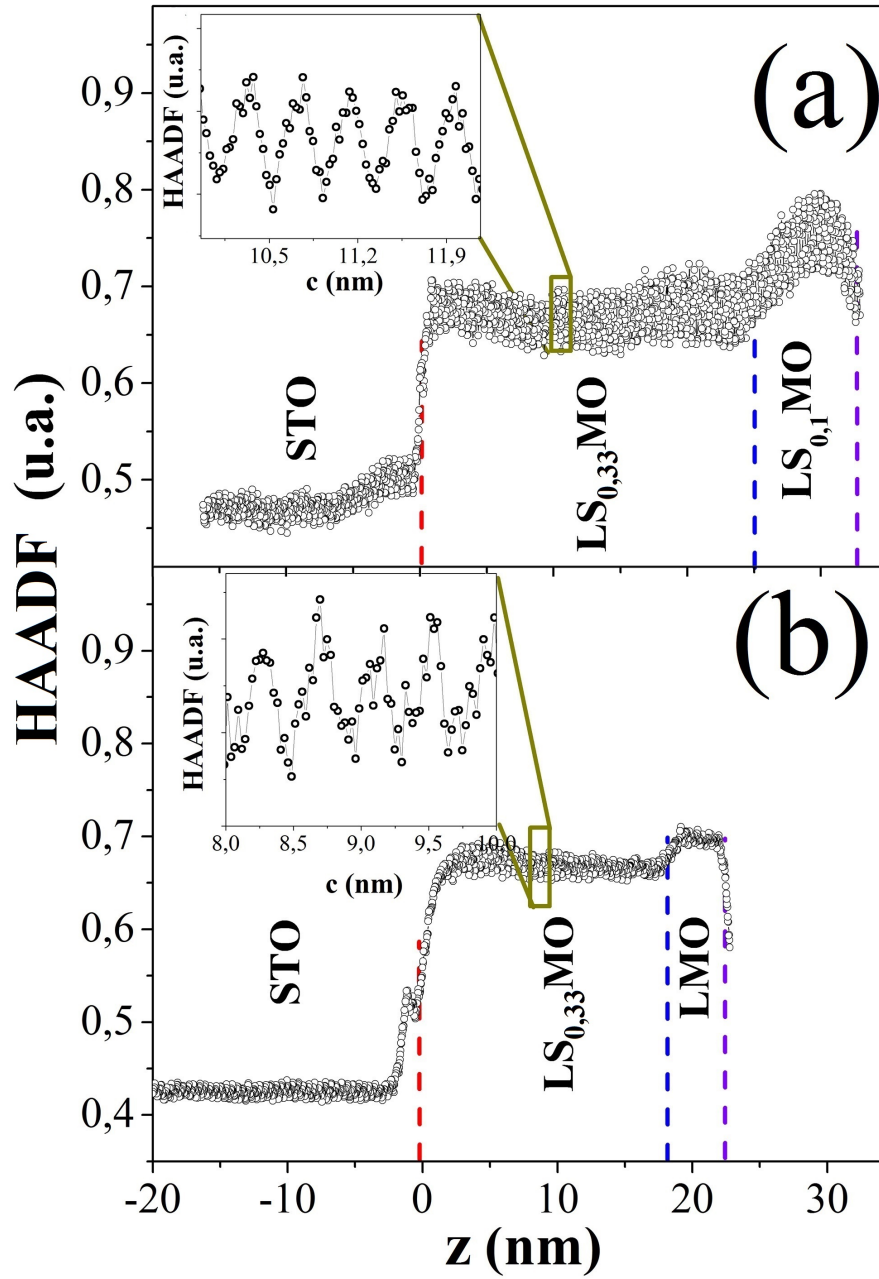


Figura 6.3: Contraste HAADF en función de la distancia z con respecto a la interfaz $STO/LS_{0,33}MO$ de la muestra (a) 5,9 - $LS_{0,1}MO$ y (b) 4,7 - $LS_{0,1}MO$. Se indican las regiones correspondientes al sustrato de STO , al electrodo inferior de $LS_{0,33}MO$ y a la capa superior de LS_xMO . El gráfico insertado muestra en detalle la región recuadrada, donde se distinguen las oscilaciones en la intensidad cuyo período corresponde al parámetro de red c de la celda unidad.

Si bien estos perfiles son útiles para demostrar la existencia de un cambio en la composición química de la manganita a lo largo de la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$, no permiten discernir entre las distintas especies atómicas.

Mediante espectros EELS

La presencia de vacancias catiónicas o de oxígeno, efectos de difusión o cambios en el estado de oxidación de los elementos podrían influir en el perfil magnético de las interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$. En este contexto, la espectroscopía de pérdida de energía de electrón (EELS) combinada con la microscopía STEM complementa la información obtenida por HAADF ya que permite determinar la concentración de cada especie atómica con resolución espacial de 2 a 3 c.u., a partir de la cual se contruyen perfiles de composición a lo largo de la dirección [001]. La forma de los picos de absorción del O, Mn y La se puede ver en la figura 6.4.

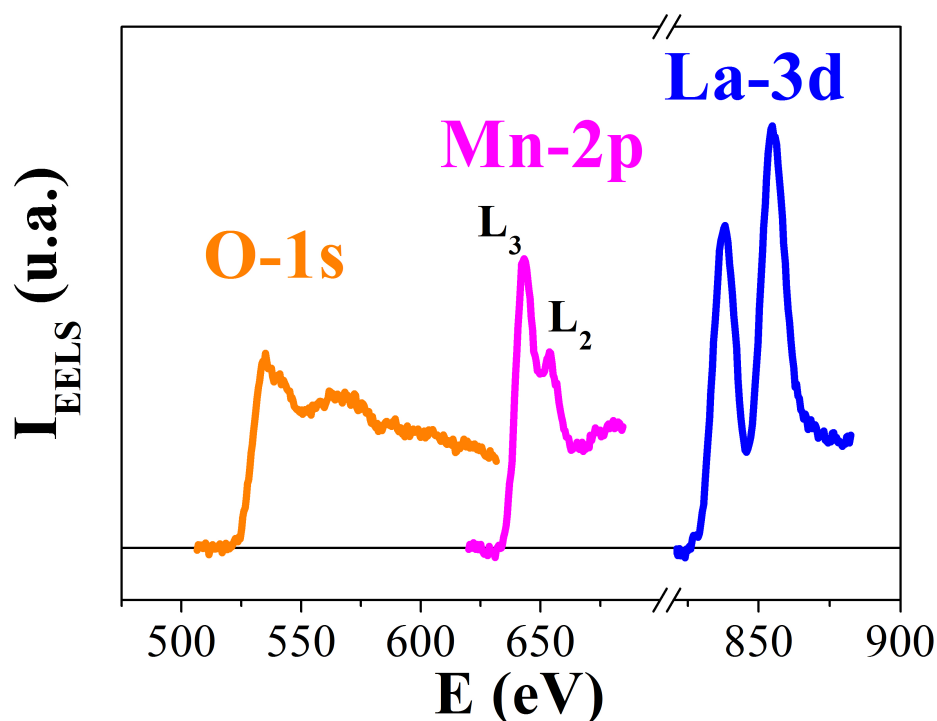


Figura 6.4: Espectros EELS en los bordes de absorción del O, Mn y La.

Para cada uno de los espectros, se sustrajo la intensidad de fondo mediante el programa *Digital Micrograph*, de modo que cada borde comience en cero. Debido al acople espín-órbita, el borde de absorción del *Mn* se separa en dos picos L_3 y L_2 , que corresponden a las transiciones dipolares $2p_{3/2} \rightarrow 3d_{5/2}$ y $2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$. Para evaluar los perfiles de concentración de cada elemento se calculó el área de los bordes de absorción para cada especie atómica, luego de sustraer la señal de fondo de cada pico mediante un ajuste con una ley de potencias de la forma $AE^{-\gamma}$ [83]. Para cada borde, la ventana de integración se elige con centro en el máximo de intensidad y delimitado por las energías para las cuales la intensidad disminuye a la mitad de su máximo valor. Por ejemplo, el perfil composicional *Conc. at.* correspondiente al *Mn* será proporcional a Int_{Mn} , dado por:

$$Int_{Mn}(z) \propto \int_{L_{23}} I_{EELS}(z) dE \quad (6.1)$$

La figura 6.5 muestra el perfil composicional *Conc. at.* a lo largo del eje [001] del *La*, *Mn* y *O* para las muestras 4,7 – *LMO* y 5,9 – LS_xMO . El contenido de *Sr* no pudo ser evaluado debido a las limitaciones en resolución que la técnica EELS tiene en el barrido a altas energías. Se analizan los perfiles EELS en forma cualitativa, en función de la distancia a la superficie. El eje vertical fue normalizado de modo que la posición de la interfaz para cada muestra z_{int} coincida con el cero. De esta manera, $z - z_{int} < 0$ y $z - z_{int} > 0$ corresponden al electrodo inferior de $LS_{0,33}MO$ y a la barrera de LS_xMO respectivamente. De las figuras se desprende que la intensidad de los picos correspondientes al *Mn* y al *O* no se modifica significativamente al atravesar la interfaz. Por otro lado, si comparamos el incremento en el contenido de *La* entre la barrera y el electrodo para ambas muestras, vemos que este incremento es mayor para la muestra 4,7 – *LMO*. Es esperable observar esta diferencia entre las series $t - LMO$ y $t - LS_{0,1}MO$, ya que la composición nominal de la capa superior en el primer caso tiene mayor concentración de *La* que la manganita de composición $LS_{0,1}MO$, utilizada para la serie $t - LS_{0,1}MO$. Si definimos al espesor efectivo de la interfaz como el rango alrededor de $z - z_{int}$ en el cual se observa una variación en el contenido de *La* se estima que la interfaz en el caso de la 4,7 – *LMO* es de ~ 1 nm, mientras que en el caso de la 5,9 – LS_xMO es de ~ 2 nm. No es claro si estas diferencias surgen del contraste en la composición nominal entre ambas capas o se

debe a efectos de interdifusión de La, Sr a través de la interfaz.

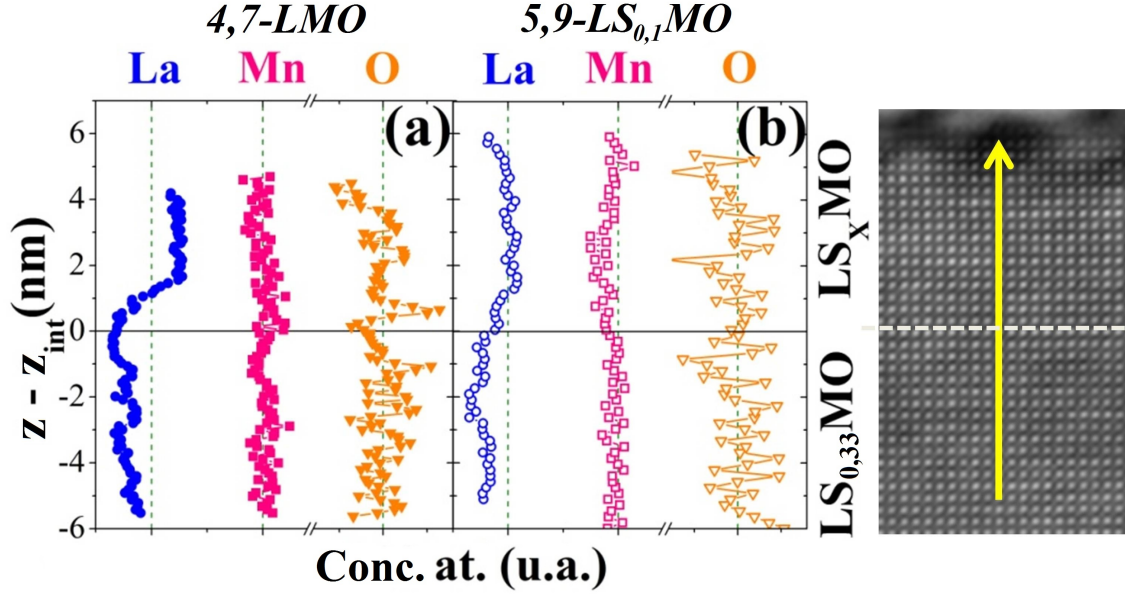


Figura 6.5: Perfil composicional a lo largo del eje $[001]$ de las bicapas (a) $4,7-LMO$ y (b) $5,9-LS_{0,1}MO$ mediante EELS. La concentración $Conc. at.$ se define a partir de la ecuación 6.1 para cada elemento (La , O y Mn) en el material. Por simplicidad, el eje vertical fue normalizado para ambas muestras, de modo tal que el cero coincida con la profundidad de la interfaz, z_{int} .

6.3. Transferencia y distribución de carga

Mediante espectros EELS

En las manganitas de composición LS_xMO , el estado de oxidación de los iones Mn sintoniza reemplazando iones de La^{3+} por Sr^{2+} , modificando el cociente Mn^{3+}/Mn^{4+} . En este escenario, se espera que un gradiente en la composición química de la manganita a través de la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ altere localmente el estado de valencia del Mn a lo largo de la dirección $[001]$. Mediante EELS es posible determinar la evolución en la valencia del Mn a lo largo de la interfaz. El borde L de absorción del Mn es el más conveniente para estudiar las propiedades magnéticas

de los metales de transición, ya que está intimamente ligado a los orbitales $3d$. Este borde consta de dos picos principales L_3 en ~ 642 eV y L_2 ~ 653 eV, que se deben a las excitaciones de electrones de los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ hacia estados de valencia $3d$ desocupados. A partir de los espectros EELS existen tres métodos que se suelen utilizar para determinar el estado de oxidación del Mn , cuya efectividad depende de la resolución del instrumento utilizado para extraer los espectros EELS. Uno de ellos involucra evaluar corrimientos en energía de los picos de absorción, otro consiste en comparar la intensidad en el borde K del oxígeno y en el tercero se calcula el cociente entre las intensidades de los picos I_{L_3} y I_{L_2} (T_{23}), a partir del espectro EELS que se muestra en la figura 6.4. Dada la baja resolución en energía (100 a 500 meV) y la dificultad para extraer la señal de fondo en el borde del oxígeno por el solapamiento con el borde del titanio, consideramos que el tercer método es el más conveniente para caracterizar localmente la valencia del Mn , ya que no depende de la escala de energía. El cociente T_{23} debería ser igual a dos, en base a la degeneración $2j + 1$ del estado inicial en el modelo de electrón único [203]. Sin embargo, en la práctica se observan desviaciones de este valor, probablemente debido a interacciones entre electrones de las capas internas y electrones excitados [172] o interacción de Coulomb e intercambio entre electrones de los niveles p y d [130, 157]. Para evaluar este cociente primero se sustrae la señal de fondo, según lo descrito en la página 145. Luego se remueve la contribución a la intensidad proveniente de los “estados continuos” [55], mediante una función escalón de Hartree-Slater disponible en *Digital Micrograph*, como se muestra en la figura 6.6(b). En base a este espectro se calcula T_{23} en función de la posición z como,

$$T_{23} = \frac{\int_{L_3} I_{EELS} dE}{\int_{L_2} I_{EELS} dE} \quad (6.2)$$

donde la integral en los bordes L_3 y L_2 comprende la región encerrada por las ventanas de 10 eV de ancho alrededor de dichos bordes, delimitadas por líneas discontinuas en la figura 6.6. Este cociente T_{23} se muestra en la figura 6.6(a) para las muestras 5,9 – $LS_{0,1}MO$ y 4,7 – LMO en función de $z - z_{int}$, donde z_{int} es la posición de la interfaz para cada muestra a lo largo del eje [001]. Para ambas muestras el cociente T_{23} disminuye desde las capas internas de $LS_{0,33}MO$ hasta

llegar a la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ y luego la tendencia se revierte mostrando un leve incremento para las capas superficiales.

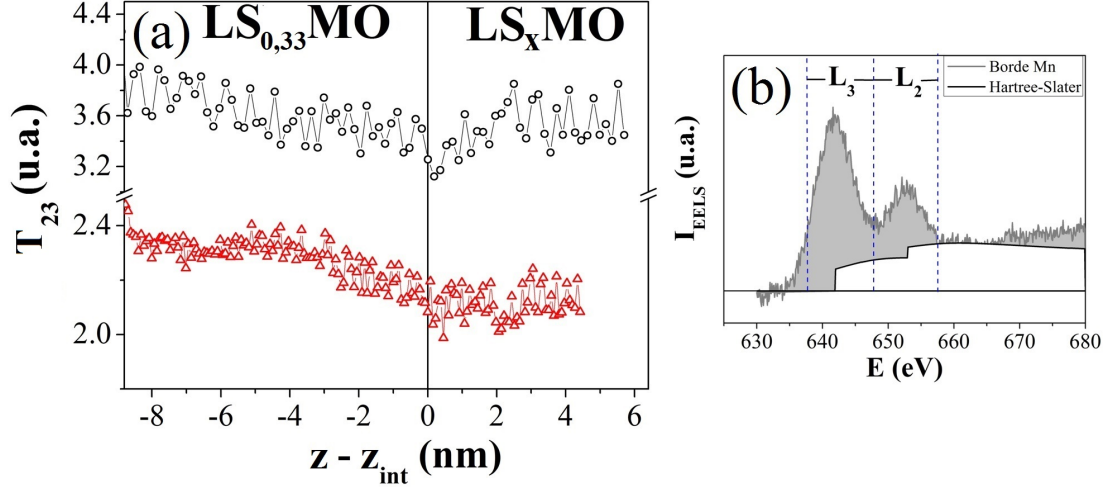


Figura 6.6: (a) T_{23} de las muestras (○) 5,9 – $LS_{0,1}MO$ y (△) 4,7 – LMO . Los resultados se muestran en función de $z - z_{int}$. (b) Bordes de absorción L_3 y L_2 del Mn y función de Hartree-Slater.

Trabajos previos [3, 59, 203] reportan una disminución del cociente I_{23} al aumentar el estado de oxidación del Mn , a partir de lo cual se deduce la presencia de un máximo en la concentración de Mn^{4+} en la interfaz y una tendencia hacia la disminución del estado de oxidación, tanto hacia las capas internas como también hacia las capas superficiales.

Mediante espectros XAS

Complementariamente a la técnica EELS, la espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) es una técnica que permite evaluar el estado de oxidación del Mn , los estados orbitales y los estados de espín de los iones $3d$, que dan origen al magnetismo en las manganitas [107, 114]. Se midieron espectros XAS a 4 K y 300 K para ambas series, a 150 K para la serie $t - LMO$ y a 230 K para la serie $t - LS_{0,1}MO$. En la figura 6.7 se pueden ver los espectros obtenidos para la serie $t - LS_{0,1}MO$, medidos a 4 K.

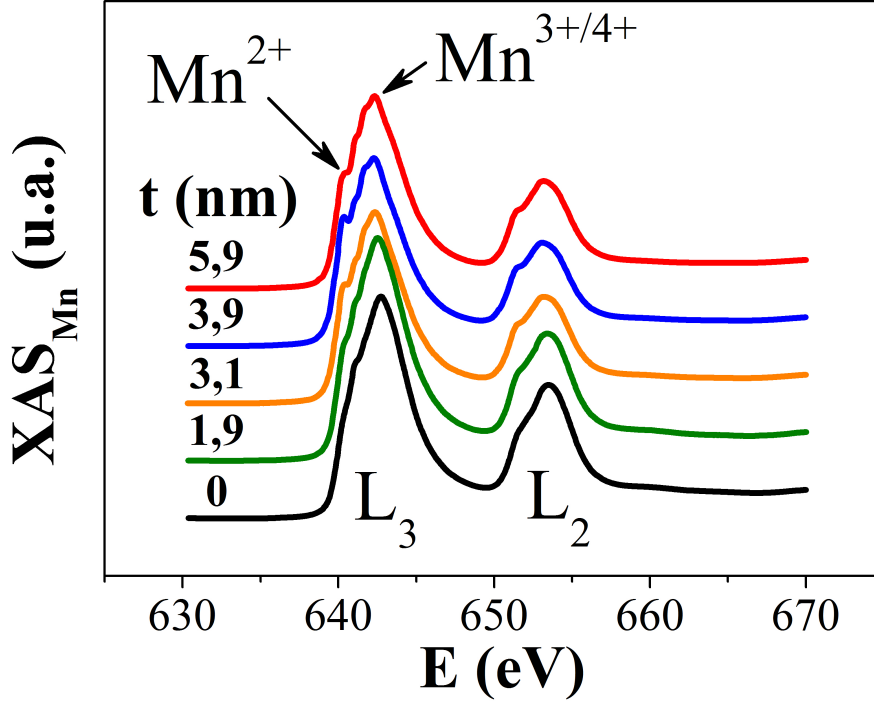


Figura 6.7: Espectros XAS en el borde L_{23} del Mn , para la serie de muestras $t - LS_{0,1}MO$. Los espectros se encuentran desplazados en la vertical para facilitar su visualización. Se indican los picos relacionados con los estados de oxidación $Mn^{3+/4+}$ y Mn^{2+} . A la izquierda de cada espectro se indica el espesor de la capa de $LS_{0,1}MO$ para cada muestra.

El estado de ocupación de los niveles 3d puede ser analizar directamente a través de los espectros de absorción XAS, ya que la integral en los bordes L_{23} del Mn es proporcional al número de estados 3d *desocupados* [151]:

$$\int \mu \equiv \int \mu_{+1} + \mu_0 + \mu_{-1} = \int_{L_3+L_2} \mu(E) dE = \frac{C}{5} \langle N_h \rangle \quad (6.3)$$

donde μ_{+1} , μ_{-1} y μ_0 son los espectros de absorción con el campo paralelo, antiparalelo y perpendicular al momento angular del fotón incidente respectivamente, mientras que C es una constante y $\langle N_h \rangle$ es el valor medio del número de estados desocupados en el nivel 3d. Sabiendo que los niveles $t_{2g}^{\uparrow}$ están siempre ocupados, se

puede asumir que la integral del espectro de absorción aumenta a medida que los niveles $e_g^\uparrow$ se encuentran más *desocupados*. En la figura 6.8 se muestra la dependencia del área bajo las curvas de los espectros de absorción “ $Int_{XAS Mn}$ ” en función del espesor de la capa superior, para ambas series de muestras. El análisis se repitió para las cuatro polarizaciones de manera independiente PV, PH, PCI y PCD (en este caso se muestran los resultados obtenidos con PCD) y la misma tendencia se mantiene en todos los casos. Si comparamos las bicapas con la referencia de $LS_{0,33}MO$, notamos que el agregado de la manganitas de bajo dopaje en la superficie aumenta considerablemente el estado de ocupación de los niveles 3d para ambas series. Un aspecto importante a destacar es que el nivel de ocupación no depende únicamente de la relación La/Sr sino que puede verse afectado por la presencia de vacancias de oxígeno. Esto se verifica en nuestros resultados al ver que los niveles de ocupación de todas las bicapas son mayores a los de la muestra de referencia de LMO , que en caso de mantener la composición nominal del compuesto de origen, debería contener únicamente Mn^{3+} en su composición y por ende aumentar la ocupación de los niveles 3d. Esta observación muestra, de manera indirecta, la presencia de vacancias de oxígeno en la muestra de LMO .

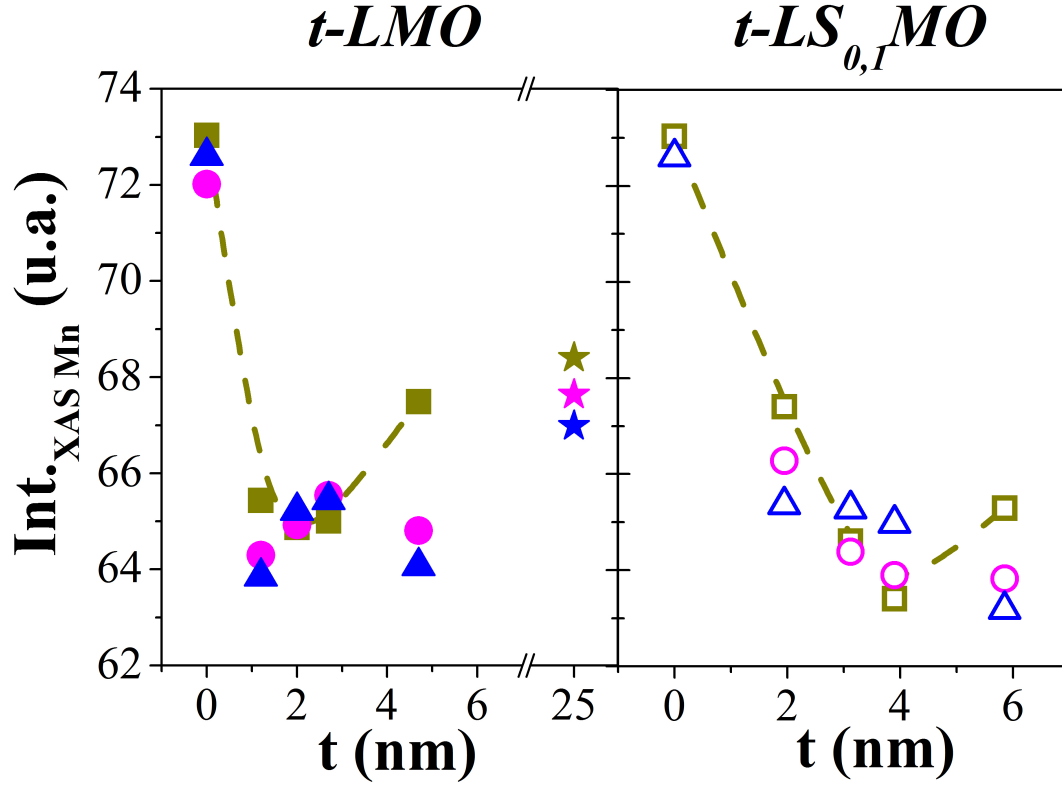


Figura 6.8: $I_{XAS\ Mn}$ vs t de las series (a) $t\text{-}LMO$ y (b) $t\text{-}LS_{0.1}MO$. En símbolos sólidos se muestran los resultados para la serie $t\text{-}LMO$ ($T = 4\text{ K}$ ■, $T = 150\text{ K}$ ● y $T = 300\text{ K}$ ▲) y con símbolos huecos se grafican los datos de la serie $t\text{-}LS_{0.1}MO$ ($T = 4\text{ K}$ □, $T = 230\text{ K}$ ○ y $T = 300\text{ K}$ △). En (a) se incluye el área correspondiente a la muestra de referencia de LMO .

Tanto la posición en energía de los picos L_3 y L_2 como el cociente entre las intensidades de cada pico T_{23} son sensibles a los estados de valencia del Mn en el material [108, 129, 204]. De hecho, se ha mostrado tanto teórica como experimentalmente que los picos L_3 y L_2 se desplazan $\sim 1,4\text{ eV}$ hacia energías más bajas cuando el estado de oxidación del Mn pasa de Mn^{4+} a Mn^{3+} [2]. Esto nos permite estudiar la evolución del estado de oxidación del Mn en función del espesor de la capa superior de LS_xMO para cada serie de muestras. En este análisis hay que tener en cuenta que la longitud característica de escape de los fotoelectrones ($\lambda \sim 4\text{ nm}$) se encuentra dentro del rango de espesores del LS_xMO para ambas series [62, 108]. En

la figura 6.9(a) se grafica la derivada del espectro XAS_{Mn} , $dXAS_{Mn}/dE$, alrededor del pico L_3 . Para cada muestra, se define la energía E_{L3} para la cual se anula la derivada, que indica la posición del máximo en el espectro. La figura 6.9(b) muestra la evolución de E_{L3} en función del espesor de la capa superior de LS_xMO para ambas series a distintas temperaturas. Los desplazamientos en energía son mayores a la resolución instrumental ($\Delta E = 10$ meV) y la variación de E_{L3} con el espesor es independiente de la naturaleza de la polarización incidente. Para ambas series de muestras, se observa que la posición del pico E_{L3} se desplaza hacia energías menores al aumentar el espesor del LS_xMO . Esto se debe a una mayor contribución a la señal proveniente de la capa superior, donde el contenido de Sr es menor al de las capas internas. Esto induce un aumento en la concentración de iones Mn^{3+} en las capas superficiales. La influencia de la composición química en la valencia del Mn resulta evidente al comparar las figuras 6.9(a) y (b), donde se observa una variación más abrupta de E_{L3} al aumentar el espesor para la serie $t - LMO$ y un ritmo de cambio más gradual para la serie $t - LS_{0,1}MO$. El contraste entre la variación espacial de la valencia del Mn para ambas series coincide con los perfiles de composición discutidos en la figura 6.5 y demuestran que el cambio local en la valencia del Mn se debe principalmente a un cambio en la relación La/Sr a lo largo de la interfaz. La valencia del Mn parece tender hacia un valor constante cuando el espesor de la capa superior supera un valor característico, probablemente debido a que la contribución a la señal XAS_{Mn} de las capas internas del $LS_{0,33}MO$ y de la interfaz se vuelven despreciables en comparación con la contribución de las capas superficiales de LS_xMO . Estos resultados se reproducen al evaluar la posición del pico L_2 o el cociente entre las intensidades T_{23} .

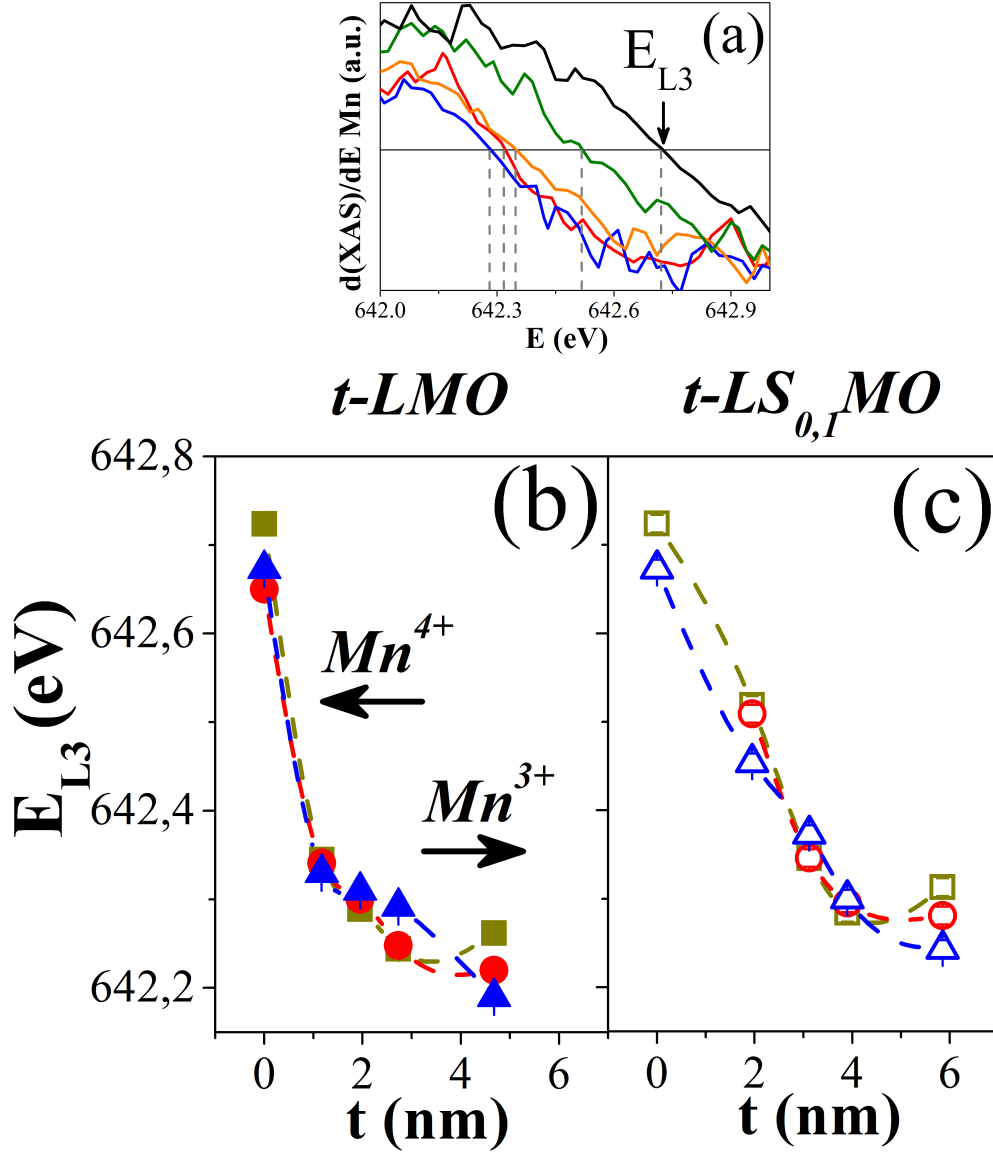


Figura 6.9: (a) Derivada $d(XAS)/dE$ de los espectros XAS_{Mn} (figura 6.7), alrededor del pico L_3 . En (b) y (c) se muestra la evolución del máximo E_{L3} en función del espesor de la capa de LS_xMO para las series $t-LMO$ y $t-LS_{0.1}MO$ respectivamente. Las medidas se hicieron a $T = 4K$ (■, □), 150 K (●), 230 K (○) y 300 K (▲, △).

La tendencia hacia una mayor concentración de Mn^{3+} en las capas de LS_xMO

coincide con los resultados discutidos a partir de los espectros de EELS y confirman el cambio en la estructura electrónica del material en la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$.

Un aspecto interesante a destacar es la complementariedad de las técnicas de EELS y XAS para evaluar el estado de oxidación del Mn a lo largo de la interfaz. Si bien en ambas técnicas los espectros de absorción surgen de las transiciones dipolares $2p_{3/2} \rightarrow 3d_{5/2}$ y $2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$, la radiación incidente en la espectroscopía EELS es un haz de electrones focalizados, mientras que en XAS se trata de un haz de fotones polarizados en un área de $\sim 10^4 \mu m^2$. El haz focalizado de electrones hace que los espectros EELS tengan una muy buena *resolución espacial* (~ 1 nm en nuestro caso), mientras que la sensibilidad en la detección de la corriente de fotoelectrones en el modo TEY y las características monocromáticas del haz incidente hacen que los espectros XAS tengan una excelente *resolución en energía*.

Si bien la optimización del crecimiento por ablación láser ha evolucionado notablemente en los últimos años, la existencia de inhomogeneidades en la composición es una característica intrínseca de los compuestos dopados. Además, los fenómenos de segregación en las superficies [37, 54], movilidad de vacancias de oxígeno [196] o tensiones estructurales pueden dar lugar a inhomogeneidades en la estequiometría de las películas. En el caso de las manganitas, el Mn puede tomar tres estados de valencia distintos (2+, 3+ y 4+) dependiendo de la estequiometría del material. Si se observa en detalle la figura 6.7 se distinguen sutiles diferencias en los espectros tomados para distintos espesores de $LS_{0,1}MO$, en particular alrededor de ~ 640 eV. Los picos que se observan en esta energía se deben a la contribución del Mn^{2+} , que se distinguen del pico principal debido al $Mn^{3+/4+}$ en ~ 642 eV [72, 200]. Una forma de determinar la proporción de Mn^{2+} para distintos espesores de LS_xMO consiste en restar el espectro XAS de la muestra de referencia de $LS_{0,33}MO$ a los espectros de las bicapas. Esto se hizo de manera independiente para cada polarización, a distintas temperaturas y para ambas series de muestras. La figura 6.7 muestra un ejemplo del espectro que resulta de la diferencia $\Delta(XAS) = XAS_{LS_{0,1}MO} - XAS_{LS_{0,33}MO}$ en el rango 630 eV a 670 eV. En el mismo gráfico se puede ver, desplazado verticalmente, el espectro simulado del borde de absorción del Mn^{2+} calculado a partir del programa *CTM4XAS* [82, 173], suponiendo una simetría tetragonal D_{4h} y un campo cristalino de $10Dq = 0,5$ eV [200]. La curva muestra dos picos principales en $\sim 640,5$

eV y ~ 642 eV en el borde L_3 y otros dos picos de menor intensidad en el borde L_2 , en $\sim 651,5$ eV y ~ 653 eV.

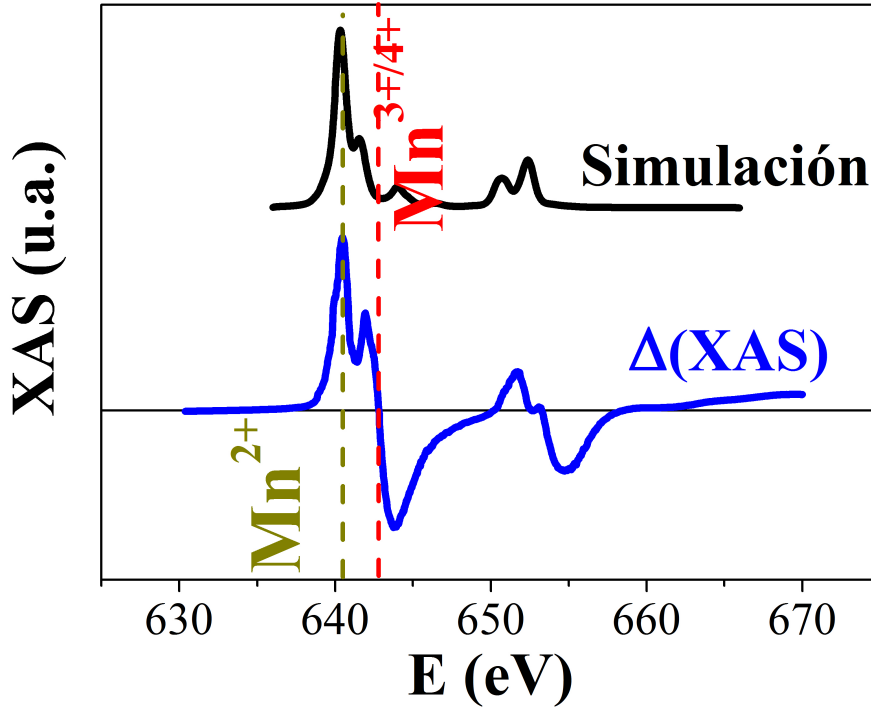


Figura 6.10: (—) Diferencia $\Delta(XAS)$ y (—) espectro XAS simulado de un ion Mn^{2+} .

De los cuatro picos mencionados, el pico en $\sim 640,5$ eV se debe principalmente a la presencia de Mn^{2+} , lo cual nos permite evaluar la concentración relativa de este ion en función del espesor de LS_xMO . El área bajo las curvas $\Delta(XAS)$ en el rango 640 eV a 641 eV, $Int. Mn^{2+}$, es proporcional al contenido de Mn^{2+} y no tiene una contribución significativa de los estados de valencia $Mn^{3+/4+}$. La evolución de este área con el espesor de LS_xMO se muestra en la figura 6.11, calculada a tres temperaturas distintas y para ambas series de muestras. En general se observa un crecimiento en el contenido de Mn^{2+} al aumentar el espesor de LS_xMO .

Este comportamiento es independiente de la polarización incidente y muestra que la proporción de Mn^{2+} se incrementa al aumentar el espesor de la barrera. Si

bien no podemos descartar la presencia de este ion en la muestra de $LS_{0.33}MO$ de referencia, el incremento del área $Int. Mn^{2+}$ con el espesor sugiere que la existencia de Mn^{2+} es mayor en la manganitas de bajo dopaje. La presencia de Mn^{2+} contribuye a la disminución del estado de oxidación del Mn en la barrera, en acuerdo con los resultados presentados en las figuras 6.9 y 6.6. Además, la presencia de Mn^{2+} es consistente con el aumento local del parámetro de red c que se observa en las imágenes de GPA, ya que su radio iónico es mayor al del $Mn^{3+/4+}$. La formación de Mn^{2+} en la barrera podría estar ligada a un plasma deficiente de oxígeno durante el depósito o a la pérdida de oxígeno por exposición al aire [197, 198]. A su vez, la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie puede contribuir a la expansión de la celda unidad de la manganita y a disminuir la energía elástica [149].

En resumen, estos resultados demuestran que el gradiente en la concentración de Sr no sólo modifica el cociente Mn^{3+}/Mn^{4+} sino también la concentración de Mn^{2+} , que se incrementa en la barrera.

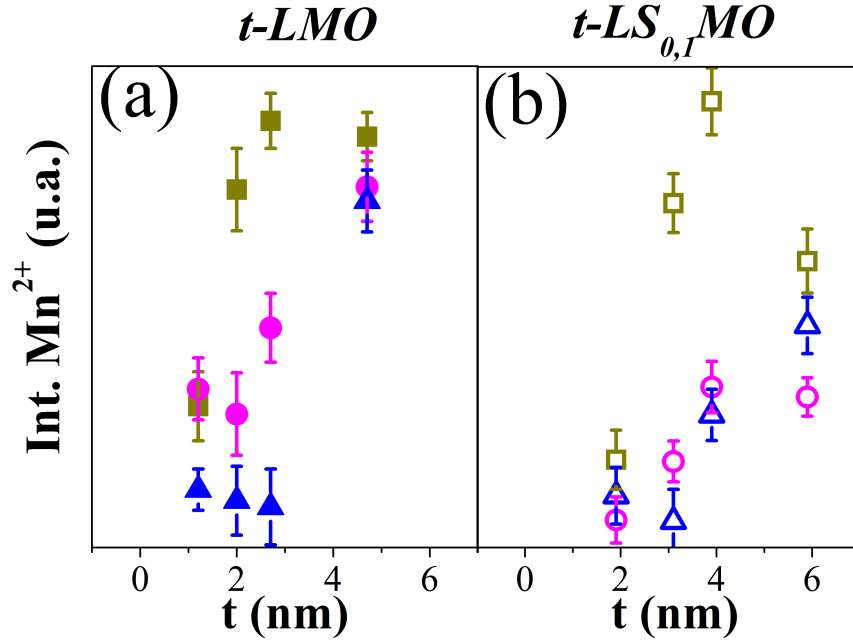


Figura 6.11: $Int. Mn^{2+}$ en función del espesor de la capa superior de LS_xMO para las series (a) $t-LMO$ y (b) $t-LS_{0.1}MO$ a $T = 4$ K (■ y □), $T = 150$ K/230 K (● y ○) y $T = 300$ K (▲ y △).

6.4. Magnetismo en la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$

En la figura 6.12 se muestran los espectros para la serie $t - LMO$ medidos a 4 K. Todos los espectros obtenidos tienen una forma similar al de la muestra de referencia de $LS_{0,33}MO$, cuyo momento magnético surge de la interacción de doble intercambio $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ [8, 199]. Si existe una interacción magnética que involucra al Mn^{2+} , suponemos que no influye significativamente en el magnetismo de las interfaces y que el mecanismo principal que da origen al magnetismo es la interacción de doble intercambio $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$.

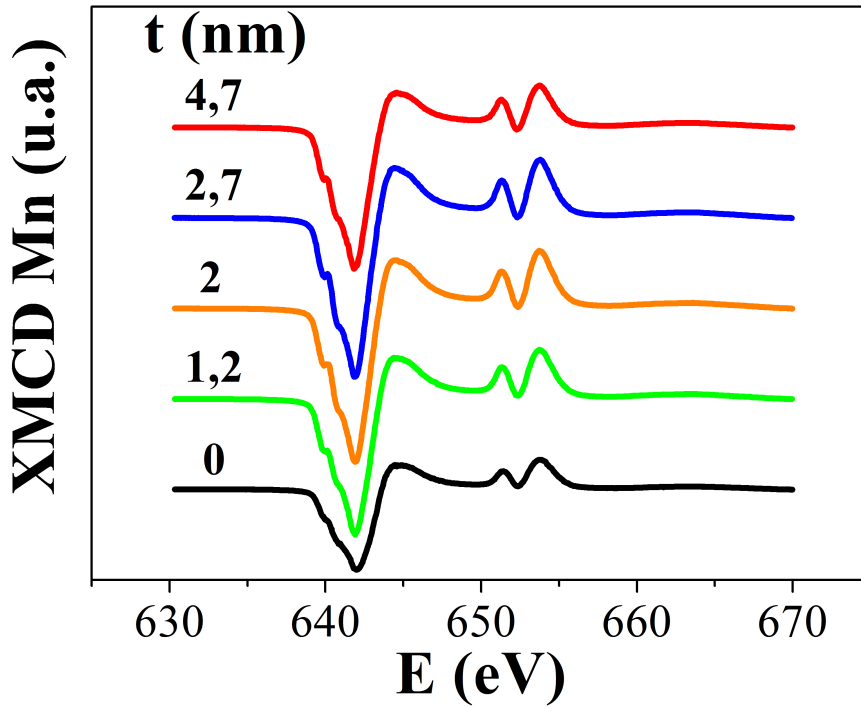


Figura 6.12: Espectro XMCD obtenido para la serie de muestras $t - LMO$ a 4 K. Los espectros con distinto espesor de LS_xMO fueron desplazados para facilitar su visualización.

Sabiendo que el área bajo las curvas de XMCD es proporcional al momento magnético de la muestra, evaluamos la evolución del momento magnético de las

series de muestras al aumentar el espesor de la capa superior de LS_xMO . El momento magnético se calcula como la integral de los espectros XMCD. En la figura 6.13 se grafica la integral de los espectros XMCD, $I_{XMCD Mn}$, en función del espesor t del LS_xMO a tres temperaturas distintas, para las series $t-LMO$ y $t-LS_{0,1}MO$. Los resultados muestran que la polarización de espín cambia con el espesor, con el contenido de Sr en la capa superior y disminuyen al aumentar la temperatura. A $T = 4$ K el momento magnético aumenta con el espesor, hasta alcanzar un máximo en un espesor crítico $t_c \approx 2,3$ nm y $t_c \approx 3,5$ nm para las series $t-LMO$ y $t-LS_{0,1}MO$ respectivamente.

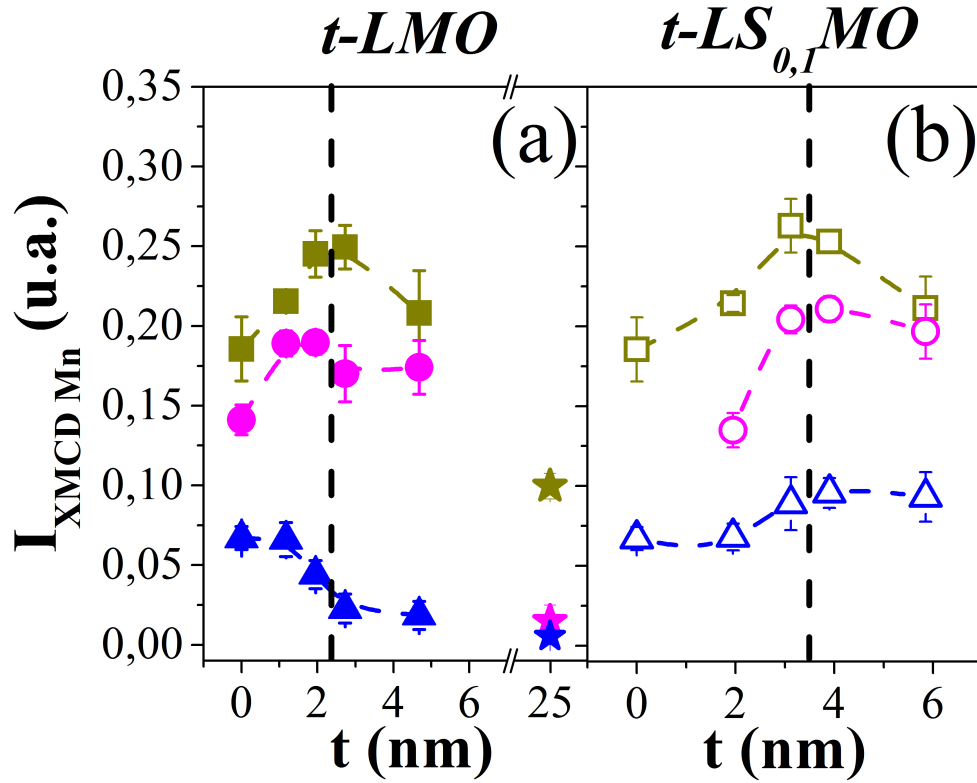


Figura 6.13: $I_{XMCD Mn}$ vs t de las series (a) $t-LMO$ y (b) $t-LS_{0,1}MO$ a $T = 4$ K (■ y □), $T = 150$ K/230 K (● y ○ y $T = 300$ K ▲ y △). Con líneas verticales discontinuas se indican los espesores críticos t_c para cada serie. En (a) se incluyen los valores correspondientes a la polarización de espín de la película de referencia de LMO .

Es evidente que el agregado de algunas capas de manganitas de bajo dopaje sobre la superficie del $LS_{0,33}MO$ genera incrementos importantes en la polarización de espín de la superficie, que alcanza valores de hasta el 40 % en nuestras muestras. Sabiendo que existe un gradiente en la composición química de las bicapas a lo largo de la interfaz, atribuimos este comportamiento no trivial de la polarización de espín a la combinación de dos efectos. Por un lado, el exceso de portadores que suministran las manganitas de bajo dopaje tienden a compensar una superficie deficiente de electrones, favoreciendo localmente el ferromagnetismo de doble intercambio [96]. De hecho, si comparamos las figuras 6.8, 6.9 y 6.13 podemos ver que hay una correlación entre el estado de ocupación, la valencia y la polarización de espín de los niveles 3d. Existe un estado de ocupación óptimo de los niveles 3d del Mn , que ocurre para espesores cercanos a t_c y cualquier desviación de ese estado electrónico tiende a reducir la polarización de espín. Esto pone en evidencia el rol fundamental que tienen los electrones suministrados por el LS_xMO en la interacción de doble intercambio.

Por otro lado, la estructura cristalina de la manganita evoluciona desde una celda expandida en el plano ($c < a$) hacia una celda comprimida en el plano ($c > a$) al aumentar el espesor del LS_xMO . Es esperable que debido a este gradiente en el cociente c/a , la estructura se asimile a una pseudo-cúbica con $c/a \simeq 1$ para algún espesor intermedio de LS_xMO , que es la estructura de perovskita óptima para que exista el acople de doble intercambio [149]. Suponemos que este espesor óptimo coincide con el espesor crítico t_c indicado en la figura 6.13. Además, dado que la concentración nominal de La en la capa superior es mayor para la serie de muestras $t - LMO$, es esperable que el máximo en la polarización de espín se alcance en un t_c menor para esta serie, en comparación con la serie $t - LS_{0,1}MO$. Cabe mencionar que los espesores críticos t_c son mayores que el ancho de las interfaces, según los perfiles de composición química obtenidos a partir de los espectros EELS (figura 6.5). Esto sugiere que el perfil magnético no se origina únicamente por el gradiente en la composición química a través de la interfaz, sino que también hay que considerar el perfil de deformaciones estructurales en las manganitas LS_xMO . El máximo en la polarización de espín persiste hasta temperatura ambiente para la serie $t - LS_{0,1}MO$, mientras que para la serie $t - LMO$ el momento magnético disminuye progresivamente con el espesor. De hecho, el aumento (en %) de la polarización de espín con respecto

al $LS_{0,33}MO$ sigue siendo el mismo que a 4 K. Probablemente estas diferencias sean consecuencia del contraste en las propiedades magnéticas de las manganitas de bajo dopaje utilizadas para cada serie. La muestra de referencia de LMO tiene una temperatura de Curie $T_c = 85$ K, mientras que la referencia de $LS_{0,1}MO$ tiene una $T_c = 283$ K. A modo de comparación, se midió la polarización de espín $I_{XMCD\ Mn}$ de la muestra de referencia de LMO de ~ 25 nm, que se incluye en la figura 6.13(a). Se observa que el momento magnético es despreciable a 150 K y 300 K, en acuerdo con la temperatura de Curie medida con los magnetómetros estandar $T_c \sim 150$ K.

El momento magnético a 4 K en la superficie de la película delgada de LMO es menor al que se obtiene para la bicapa con el espesor t más grueso, lo cual sugiere que aún para el espesor más grueso de LMO $t = 4,7$ nm, la reconstrucción magnética y orbital en la interfaz sigue teniendo una contribución importante en los espectros de absorción. En base a estos resultados, podemos afirmar que la combinación de manganitas en interfaces del tipo $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ permite incrementar la polarización de espín en la superficie del $LS_{0,33}MO$. Además, encontramos los espesores críticos que optimizan el valor del momento magnético y mostramos que estos espesores dependen de la concentración de Sr presente en las manganitas de bajo dopaje.

6.5. Hibridación orbital y magnetismo del La/Sr

Los orbitales $2p$ del oxígeno tienen un rol preponderante en las interacciones magnéticas debido a su fuerte hibridización con los orbitales e_g del Mn . En este sentido, la espectroscopía de absorción de rayos X en el borde K del oxígeno resulta ser una técnica ideal para estudiar los efectos que los gradientes de tensiones y de composición química pueden tener en el solapamiento de los orbitales. Los espectros XAS en el borde del K del oxígeno son sensibles a las transiciones dipolares $O_{1s} \rightarrow O_{2p}$, fuertemente ligadas a la densidad de estados y a la simetría local de los orbitales $3d$ del Mn . También son sensibles a los estados electrónicos del sitio A, ocupado por el La/Sr, debido a la hibridización orbital. Los espectros que se presentan en este capítulo se midieron con polarización circular entre 525 eV y 555 eV. Las condiciones experimentales y la posterior normalización de los espectros se describen en la página

85.

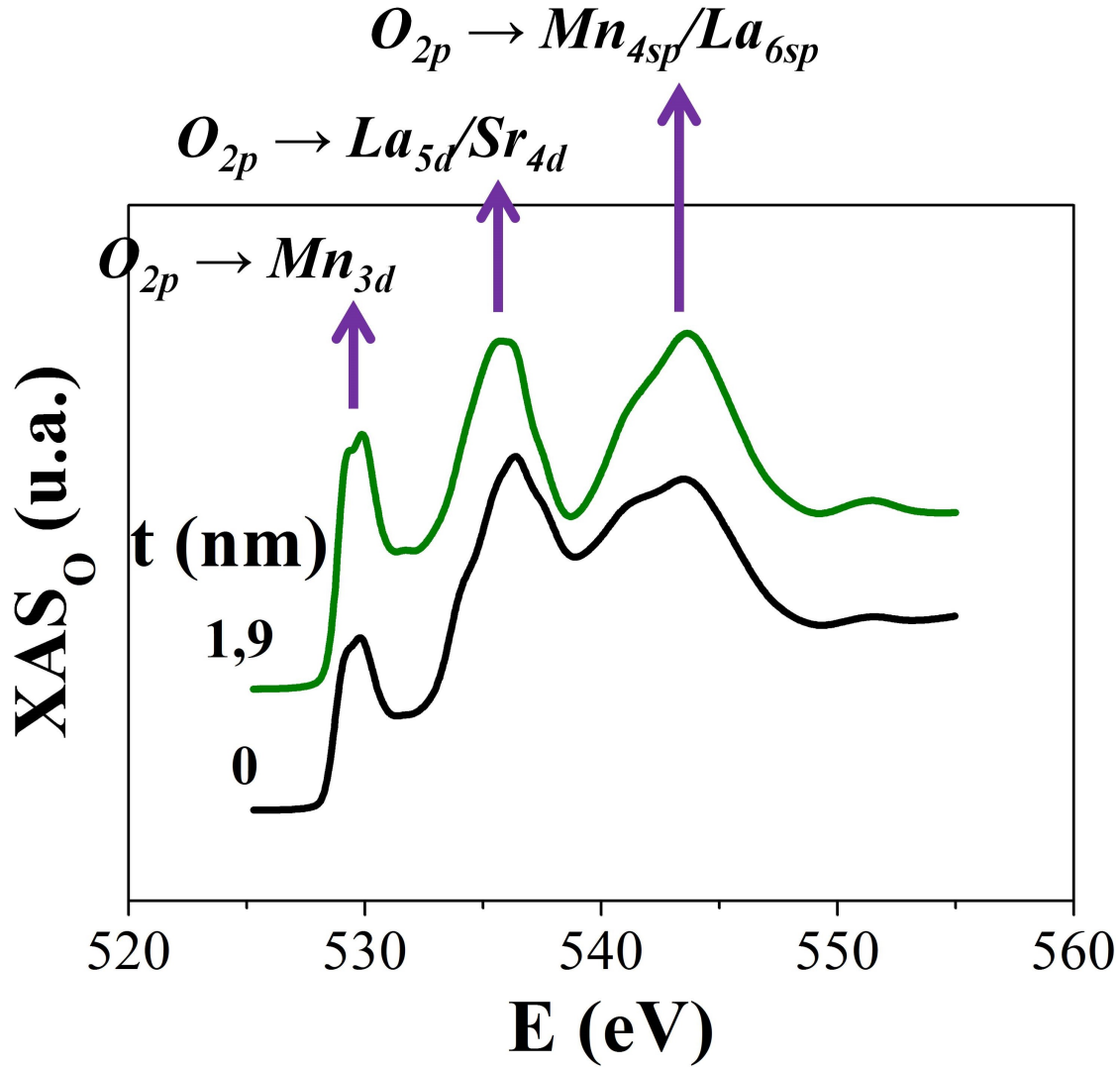


Figura 6.14: Espectros XAS_O medidos con polarización circular en el borde K del O , para la muestra 1,9 – $LS_{0,1}MO$ y la referencia de $LS_{0,33}MO$. Los espectros se encuentran desplazados en vertical para facilitar su visualización.

En la figura 6.14 se muestran los espectros XAS obtenidos para una muestra de la serie $t - LS_{0,1}MO$ y la referencia de $LS_{0,33}MO$ a 4 K. Los espectros presentan tres bordes de absorción a distintas energías, que se asocian a la hibridización del nivel $2p$ del oxígeno con orbitales vecinos. La región comprendida entre 527 eV y

533,5 eV se atribuye a la hibridización $O_{2p} - Mn_{3d}$, el rango 533,5 eV - 538,5 eV se asocia con la hibridización $O_{2p} - La_{5d}/Sr_{4d}$ y por último el intervalo 538,5 eV - 548,5 eV corresponde a la hibridización con estados metálicos de alta energía, como por ejemplo $O_{2p} - Mn_{4sp}$ o $O_{2p} - La_{6sp}$ [141]. Es notable la modificación de la forma del espectro al comparar la muestra de referencia de $LS_{0,33}MO$ con cualquiera de la bicapas. La figura 6.15 muestra los espectros superpuestos correspondientes al $LS_{0,33}MO$ y a una muestra perteneciente a cada serie, $t - LS_{0,1}MO$ y $t - LMO$.

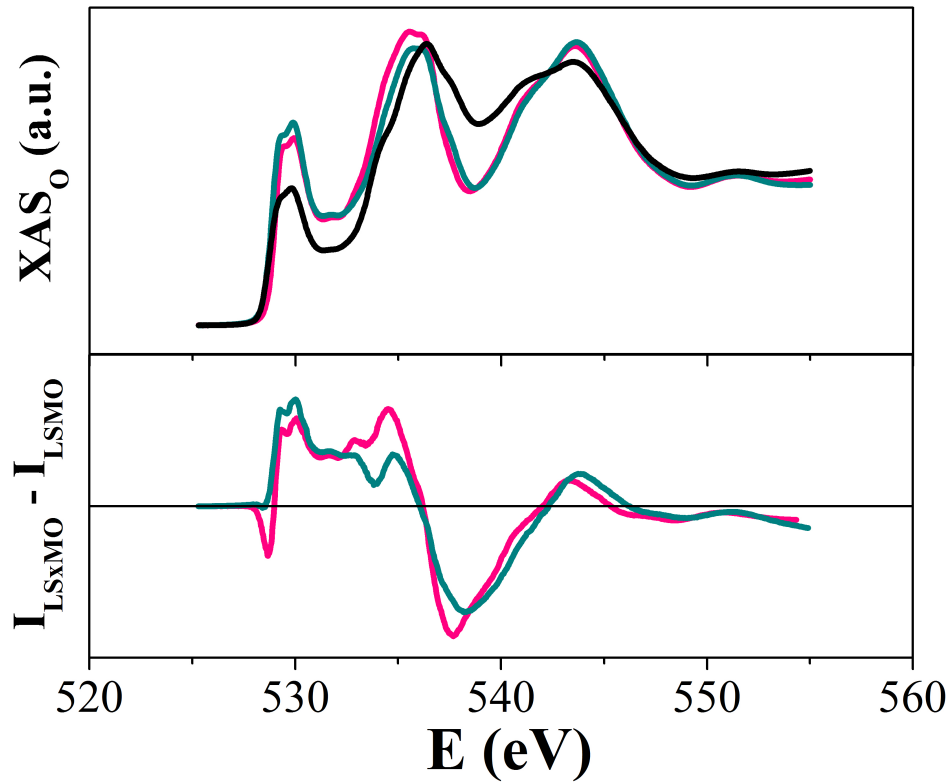


Figura 6.15: (Panel superior) Espectros XAS_O medidos con polarización circular en el borde K del O , para la película de referencia de $LS_{0,33}MO$ (—) y para las bicapas (—) 1, 9 - $LS_{0,1}MO$ y (—) 2 - LMO . Los espectros se encuentran superpuestos para facilitar su comparación. (Panel inferior) Diferencia entre los espectros de las bicapas y el espectro del $LS_{0,33}MO$.

Al comparar los bordes de absorción del $LS_{0,33}MO$ con los de las bicapas vemos que el peso espectral en la región correspondiente a la hibridización $O_{2p} - Mn_{3d}$

aumenta considerablemente para las bicapas y tiende a disminuir en los bordes de mayor energía. Esta modificación del peso espectral se interpreta como un aumento de la hibridización entre los orbitales del oxígeno y los 3d del Mn , que tiende a favorecer las interacciones magnéticas entre iones Mn vecinos a través del oxígeno. A su vez, esto modifica la estructura de bandas e induce un aumento en la polarización de espín para las bicapas, como se discutió en la sección anterior.

Si analizamos en detalle la evolución del primer borde de absorción (527 eV a 533,5 eV) para la serie $t - LS_{0,1}MO$ (figura 6.14) vemos que el pico único del $LS_{0,33}MO$ se desdobra en dos picos al agregar la manganita de bajo dopaje sobre el $LS_{0,33}MO$. En la figura 6.16 se muestran los espectros XAS de la serie $t - LS_{0,1}MO$ superpuestos, en el intervalo correspondiente a la hibridización $O_{2p} - Mn_{3d}$. El primero de estos picos, en $\sim 529,4$ eV, se asocia con la hibridización entre el $O 2p$ y los orbitales $e_g^\uparrow$ del Mn , mientras que el pico de mayor energía ubicado en $\sim 529,9$ eV corresponde a la hibridización $O 2p - Mn t_{2g}^\downarrow$. El pico de baja energía asociado a la hibridización con el nivel $e_g^\uparrow$ no cambia significativamente su intensidad al aumentar el espesor del $LS_{0,1}MO$, mientras que tanto la intensidad como la posición en energía del pico ligado a nivel $t_{2g}^\downarrow$ aumentan progresivamente con el espesor. Cuando el espesor del $LS_{0,1}MO$ alcanza los ~ 4 nm, la intensidad y posición de este pico ya no se modifican. Teniendo en cuenta la longitud de escape de los electrones, se asume que para espesores mayores a este la reconstrucción orbital ya no es sensible a la interfaz y los espectros de absorción sólo reflejan la hibridización intrínseca de la capa superior de $LS_{0,1}MO$. La dependencia con el espesor de la hibridización orbital se analiza en términos de las modificaciones locales en la simetría del entorno octaédrico de oxígenos, debido al gradiente de deformaciones estructurales observados mediante GPA a lo largo de la dirección [001]. En la figura 6.17(a) se muestran los desdoblamientos del nivel $3d^4$ correspondiente al ion Mn^{3+} , cuando el entorno octaédrico cúbico con $c = a$ se ve modificado por una distorsión axial inducida principalmente por tensiones externas (en especial a bajas temperaturas), resultando en una celda unidad con simetría tetragonal, expandida en la dirección [001] ($c > a$). Dado que la banda $e_g^\uparrow$ se encuentra semillena, la interacción de Coulomb y la simetría de los orbitales disminuyen la energía de los niveles $t_{2g}(yz, zx)$ y $e_g(3z^2 - r^2)$ y favorecen la ocupación de este orbital con respecto al $e_g(x^2 - y^2)$ [149]. En este contexto,

atribuimos la invariancia en la hidridización orbital $e_g^\uparrow(3z^2 - r^2) - 2p_z$ al alto nivel de ocupación de ambos orbitales y al fuerte solapamiento que existe entre ellos, debido a su simetría axial (figura 6.17(b)). Es decir que el solapamiento entre estos orbitales resulta insensible a las distorsiones estructurales.

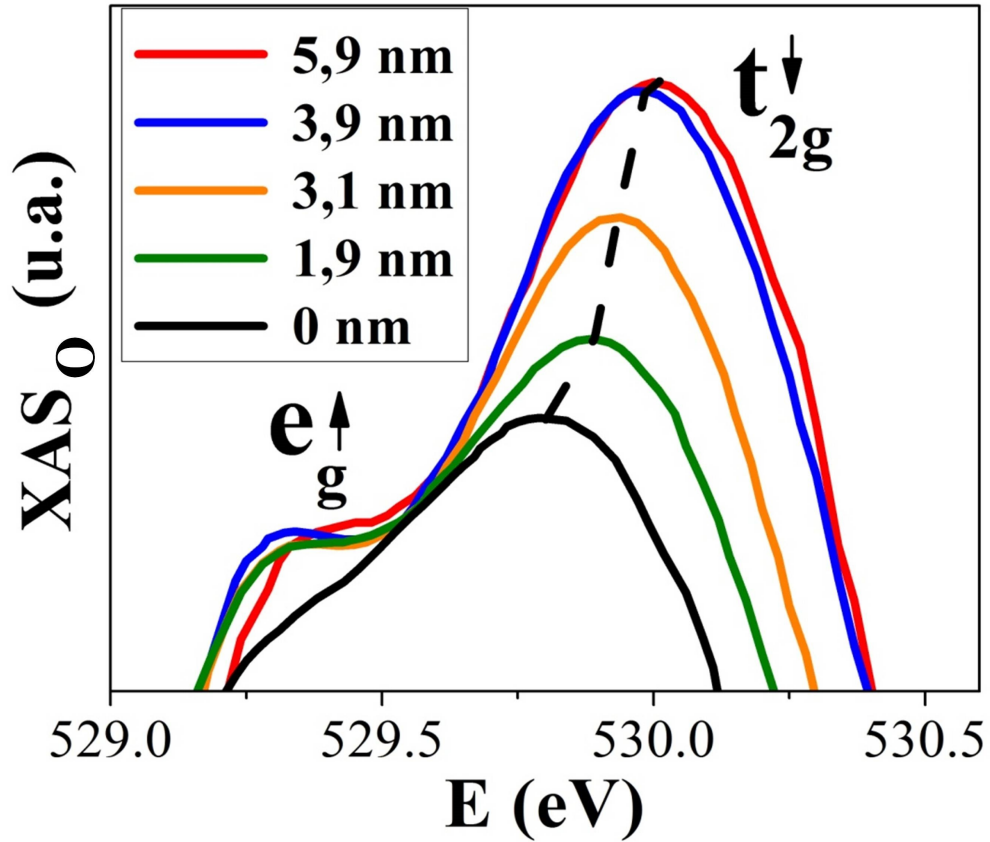


Figura 6.16: (a) Espectro XAS_O en el borde que corresponde a la hibridización $O_{2p} - Mn_{3d}$ del oxígeno para la serie de muestras $t - LS_{0,1}MO$.

Por otro lado, la distorsión tetragonal con $c > a$ disminuye la energía de los orbitales $t_{2g}^\downarrow(yz, zx)$ y aumenta la energía del nivel $e_g^\uparrow(x^2 - y^2)$. Dependiendo de la relación entre las energías E_{Hund} , $10Dq$ y E_{JTD} esta distorsión puede llegar a favorecer la hibridización con el nivel $t_{2g}^\downarrow(yz, zx)$. Además, por argumentos de simetría podemos ver en las figuras 6.17(c-e) que el solapamiento entre el orbital $e_g^\uparrow(x^2 - y^2)$ y $2p_z$ es muy débil comparado con el solapamiento de este último con los $t_{2g}^\downarrow(yz, zx)$. En este escenario, se espera que el nivel $t_{2g}^\downarrow$ sea más sensible a variaciones locales

en la deformación estructural, generando un incremento en el peso espectral de este borde de absorción como se observa en los experimentos. El incremento progresivo en la hibridización de los orbitales $t_{2g}^\downarrow(yz, zx) - 2p_z$ puede contribuir a la disminución del momento magnético del Mn , en acuerdo con los resultados mostrados en la figura 6.13.

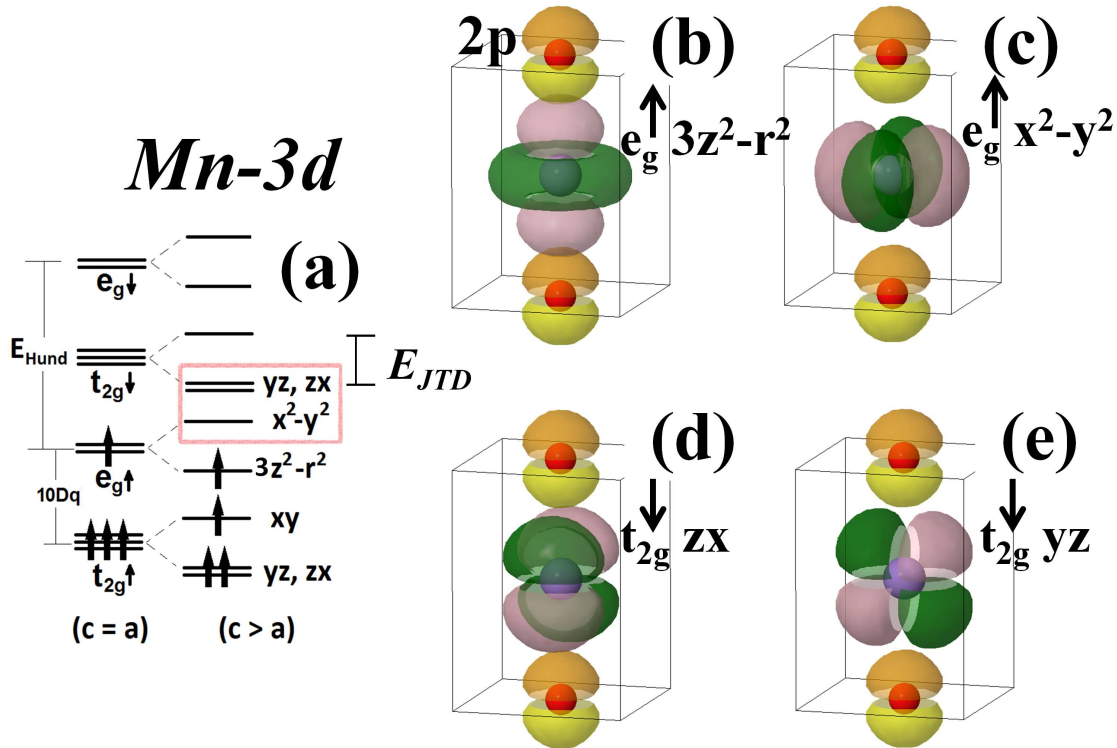


Figura 6.17: (a) Diagrama de energías del ion Mn^{3+} sometido a tensiones estructurales compresivas. E_{Hund} es la energía de Hund, $10Dq$ es la energía de campo cristalino y E_{JTD} es la energía de Jahn-Teller. (b-e) Simetría de los orbitales $2p_z$ del oxígeno y de los orbitales $e_g^\uparrow(3z^2 - r^2)$, $e_g^\uparrow(x^2 - y^2)$, $t_{2g}^\downarrow(zx)$ y $t_{2g}^\downarrow(yz)$ del Mn .

Los espectros XAS en el borde K del oxígeno se pueden ver modificados ante variaciones en la distorsión Jahn-Teller de los iones de Mn , pudiendose visualizar a través de su dependencia en temperatura. [188]. Un ejemplo típico que evidencia los efectos de la temperatura en la estructura de bandas se muestra en la figura 6.18(a).

A $T = 4$ K los picos asociados a la hibridización del oxígeno con los orbitales $e_g^\uparrow$, $t_{2g}^\downarrow$ y $e_g^\downarrow$ (este último en $\sim 531,7$ eV) son claramente discernibles, mientras que a 300 K se observa un único pico en el intervalo 529 eV - 530,5 eV y ya no se distingue el pico correspondiente al orbital $e_g^\downarrow$. Estas diferencias surgen de los efectos combinados de la distorsión Jahn-Teller y del campo cristalino [1, 118, 188, 189]. La interacción electrón-fonón, que da lugar a la distorsión Jahn-Teller $E_{JTD}(T)$, aumenta con temperatura y es la única que puede dar cuenta de los cambios observados en la figura. En consecuencia, la diferencia de energía entre los niveles $e_g^\uparrow$ y $t_{2g}^\downarrow$ se vuelve irresoluble experimentalmente a temperatura ambiente, dando lugar a un único pico en los espectros de absorción. Este escenario se esquematiza en la figura 6.18(b), para el caso en que $E_{Hund} - 10Dq < E_{JTD}$. El escenario propuesto sigue siendo válido suponiendo la condición opuesta. Los efectos de localización a temperatura ambiente, inducidos por la distorsión Jahn-Teller, son consistentes con las medidas de transporte eléctrico por efecto túnel discutidas en la sección 9.1, que reflejan el carácter aislante de las manganitas de bajo dopaje en estos sistemas.

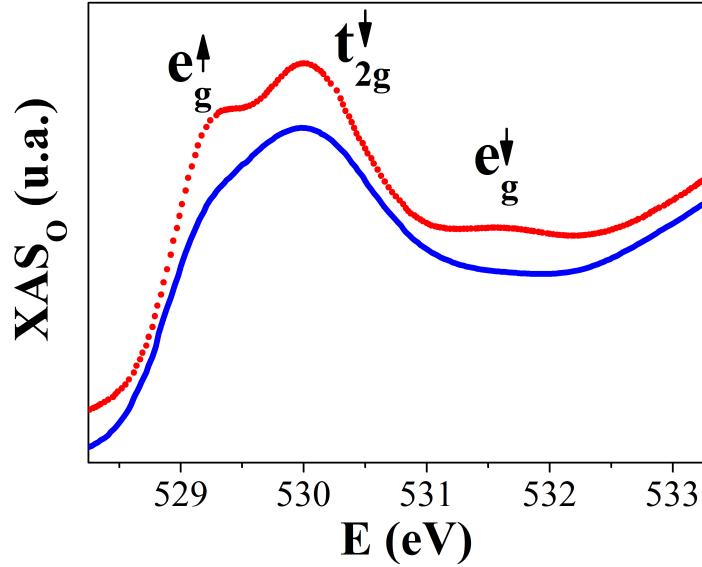


Figura 6.18: (a) Espectro XAS en el borde $O_{2p} - Mn_{3d}$ del oxígeno para la muestra 5,9- $LS_{0,1}MO$ a $T = 4$ K (●) y $T = 300$ K (—). Los espectros fueron desplazados verticalmente para facilitar su visualización.

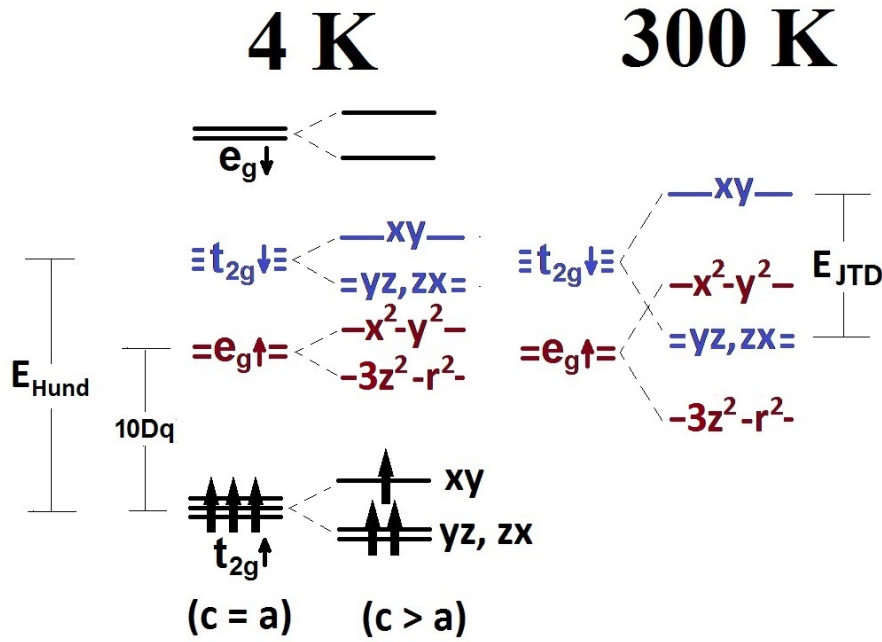


Figura 6.19: (a) Representación esquemática del diagrama de energías del Mn a $T = 4$ K y a $T = 300$ K.

El uso de radiación circulanente polarizada en el borde K del oxígeno permite caracterizar indirectamente la polarización de espín de los iones en la celda unidad, por medio de la hibridización de estos iones con los orbitales 2p del oxígeno. A partir de los espectros de absorción obtenidos con PCD y PCI calculamos la señal XMCD a $T = 4$ K y a $T = 300$ K. En la figura 6.20 se muestran los espectros XMCD medidos a $T = 4$ K de la muestra de referencia de $LS_{0,33}MO$ y de una bicapa perteneciente a cada serie de muestras. El resto de las bicapas presentan un comportamiento similar a las curvas que se muestran en la figura.

Los picos que aparecen en la región comprendida entre 527 eV y 533,5 eV se asocian directamente al magnetismo del ion Mn . De hecho, si calculamos el área bajo la curva en esta región y estudiamos su evolución con el espesor del LS_xMO vemos que muestra un máximo en la polarización de espín para espesores intermedios, en acuerdo con lo observado en el borde del Mn (figura 6.21(a)).

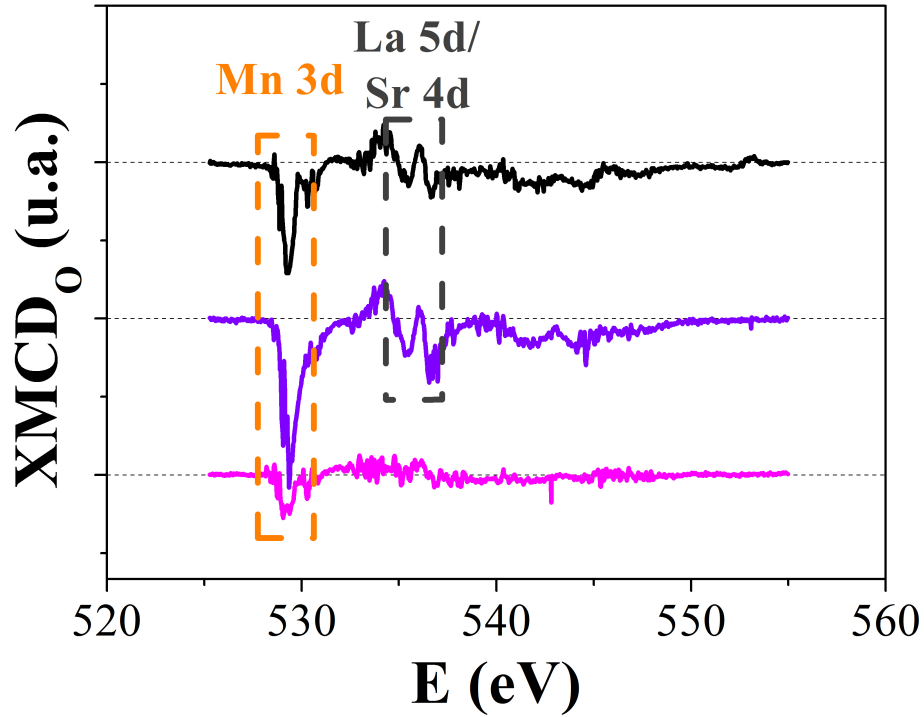


Figura 6.20: (a) Espectros XMCD medidos a $T = 4$ K en el borde K del oxígeno, para la muestra de referencia de $LS_{0.33}MO$ (—) y para una bicapa de cada serie de muestras, 4,7 – LMO (—) y 3,9 – $LS_{0.1}MO$ (—). Las regiones recuadradas indican las intensidades provenientes del magnetismo del Mn y del La/Sr .

Sin embargo, además de la señal correspondiente al magnetismo del Mn se distingue otro pico, únicamente visible a $T = 4$ K, ubicado en ~ 536 eV. Este dichroismo magnético está ligado a los orbitales 5d del La o 4d del Sr y pone en evidencia el carácter magnético que presentan estos iones a bajas temperaturas. Este momento magnético intrínseco al La/Sr se origina por la migración de carga, debido al solapamiento de los orbitales $La_{5d} - O_{2p}$ o $Sr_{4d} - O_{2p}$ (figura 6.18(c)), lo cual modifica la estructura electrónica del ion La/Sr (figura 6.18(d)).

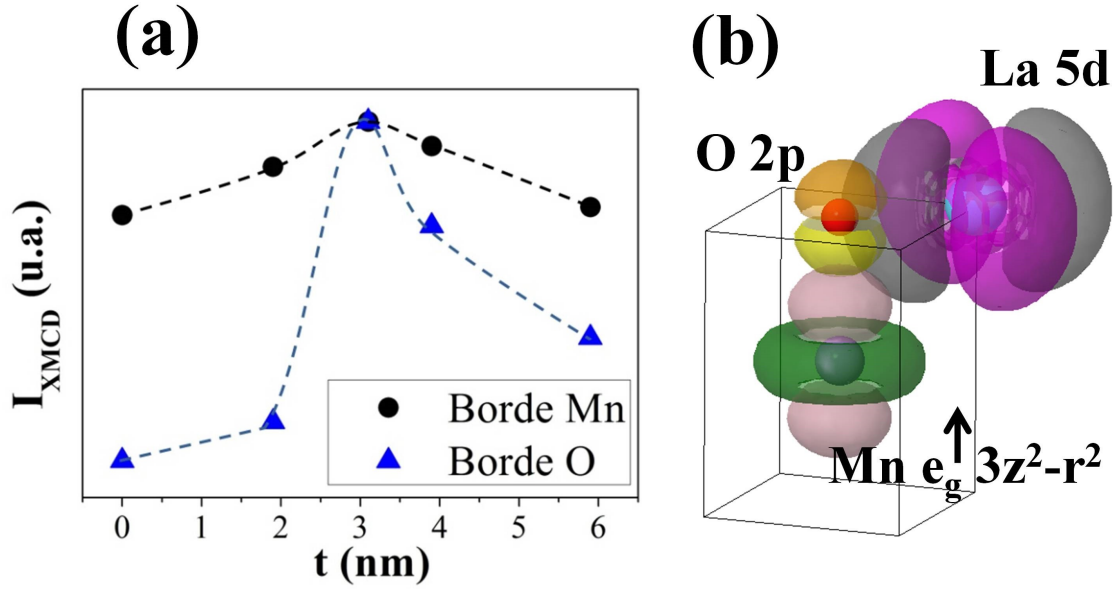


Figura 6.21: (a) $\text{Int.}_{\text{XMCD}}$ calculada a partir de los espectros XMCD en el borde del Mn (●) y del O (▲) para la serie $t - \text{LS}_{0,1}\text{MO}$, este último en el rango 527 eV y 533,5 eV. (b) Esquema de la celda unidad que muestra la simetría de los orbitales $e_g(z^2 - r^2)$ del Mn , $2p_z$ del oxígeno y $5d$ del La .

Es importante destacar que esta señal magnética es visible para las bicapas y no se observa para el $\text{LS}_{0,33}\text{MO}$, lo que sugiere que es una característica intrínseca a las interfaces $\text{LS}_{0,33}\text{MO}/\text{LS}_x\text{MO}$. En realidad no es claro si la transferencia electrónica al La/Sr es completa o si sólo se transfiere una fracción de carga, por medio de un enlace covalente. Dada la baja intensidad de esta señal, este escenario es altamente probable. Lo cierto es que el magnetismo a bajas temperaturas es un fenómeno complejo que involucra no sólo al ion Mn sino también a los iones La/Sr , lo cual resulta interesante desde el punto de vista de la física fundamental.

6.6. Preferencia de ocupación orbital

La asimetría en la ocupación de los orbitales 3d del Mn es un factor de vital importancia a la hora de establecer modelos consistentes con los perfiles estructurales y magnéticos observados en las interfaces $\text{LS}_{0,33}\text{MO}/\text{LS}_x\text{MO}$. La asimetría o

preferencia de ocupación orbital en manganitas es entendida como una distribución espacial inhomogénea de los electrones que ocupan los orbitales e_g del Mn^{3+} , originada por distorsiones estructurales inducidas por tensiones, efectos de superficies o por efectos Jahn-Teller [66, 218].

En el caso de estructuras epitaxiales con una orientación preferencial en la dirección [001], los orbitales e_g del Mn más relevantes en el estudio de la asimetría orbital son el $3z^2 - r^2$, con simetría de rotación alrededor del eje [001] (figura 6.17(b)) y el $x^2 - y^2$, que se encuentra en el plano (001), tiene simetría de rotación de orden cuatro y sus lóbulos se enfrentan con los cuatro átomos de oxígeno inscriptos en ese mismo plano (figura 6.17(c)). Las deformaciones estructurales rompen la degeneración en energía de los orbitales $3z^2 - r^2 / x^2 - y^2$, favoreciendo la localización del electrón fuera del plano o en el plano de las películas. En general, se ha visto que las tensiones expansivas (compresivas) favorecen la ocupación de los orbitales $x^2 - y^2$ ($3z^2 - r^2$) [42, 79, 80, 182, 199]. Esta preferencia se debe al aumento de la longitud de enlace $Mn-O$ en el plano o fuera del plano, como consecuencia de la expansión o compresión del octaedro. Un incremento en la longitud de enlace genera una disminución de la interacción de Coulomb entre el O^{2-} y el electrón e_g en alguna de las dos direcciones, dando lugar a la ruptura de la degeneración [9]. Si incluimos en el análisis los efectos de ruptura de simetría en superficies, la asimetría orbital tiene una contribución adicional, que depende de los planos atómicos superficiales del LS_xMO [150]. En el caso de las manganitas depositadas sobre STO (001), el plano atómico superficial de la manganita ($La/Sr-O$ o MnO_2) se puede controlar seleccionando una terminación específica en el sustrato ($Sr-O$ o TiO_2). El carácter anisotrópico de la ocupación orbital induce correlaciones electrónicas con una orientación preferencial, determinada por la simetría del orbital ocupado. Esto da lugar a una asimetría en los fenómenos de transferencia electrónica, que tienden a localizar a los electrones e_g , en detrimento de la interacción de doble intercambio.

Con respecto a la correlación entre los grados de libertad orbital y de espín, se ha mostrado tanto teórica como experimentalmente que en películas delgadas de $LS_{0.33}MO$ la preferencia de ocupación orbital $x^2 - y^2$ tiende a estabilizar fases antiferromagnéticas del tipo CE (planos ferro- y antiferromagnéticos intercalados en (110), con espines orientados en el plano) o bien del tipo A (planos ferro- en (001)

con espines orientados en el plano) (ver esquemas en el capítulo 1). Por otro lado, la preferencia de ocupación en $3z^2 - r^2$ viene acompañada de un ordenamiento antiferromagnético de tipo C (planos ferromagnéticos en (110), con espines orientados fuera del plano) [149, 199]. Tanto la distribución anisotrópica de cargas como también la simetría de las fases antiferromagnéticas se pueden estudiar localmente mediante experimentos de dicroísmo lineal [114].

De manera análoga al estudio del perfil ferromagnético discutido en base a los resultados de XMCD, en este caso se muestran la evolución de la preferencia de ocupación orbital al variar el espesor de la capa superior de LS_xMO , así como también la naturaleza de las fases antiferromagnéticas presentes en la interfaz. La sensibilidad elemental de esta técnica nos permite discernir entre la anisotropía de carga en el ion oxígeno y en el manganeso, controlando la energía de la radiación incidente [209]. Estos resultados, junto con los obtenidos mediante dicroísmo circular, nos dan la posibilidad de hacer un estudio integral y de carácter local sobre la distribución de carga, configuración de espín y orbital en estructuras epitaxiales con gradientes en la deformación estructural y en la composición química.

La geometría experimental utilizada en este caso se muestra en la figura 6.22. Para determinar la asimetría orbital las medidas de los espectros XAS se hicieron a 300 K, donde que la contribución magnética (ferro- y antiferromagnética) es despreciable frente a la contribución proveniente de la anisotropía de carga. El haz polarizado incide a 30° con respecto a la superficie de la muestra, de modo tal que el campo eléctrico $\mathbf{u}^h$ es paralelo y $\mathbf{u}^v$ es perpendicular al plano, respectivamente. Según la definición presentada en la introducción, los espectros XLD serán positivos ($XLD > 0$) si se tiene una preferencia de ocupación orbital fuera del plano ($3z^2 - r^2$) y serán negativos ($XLD < 0$) para el caso en que exista una anisotropía de carga en el plano ($x^2 - y^2$). La figura 6.23 muestra los espectros XLD medidos en el borde del Mn a 300 K de la serie $t - LMO$. Resultados similares se obtienen para la otra serie. La contribución mayoritaria a la señal es positiva ($XLD > 0$), consistente con una preferencia de ocupación orbital orientada fuera del plano.

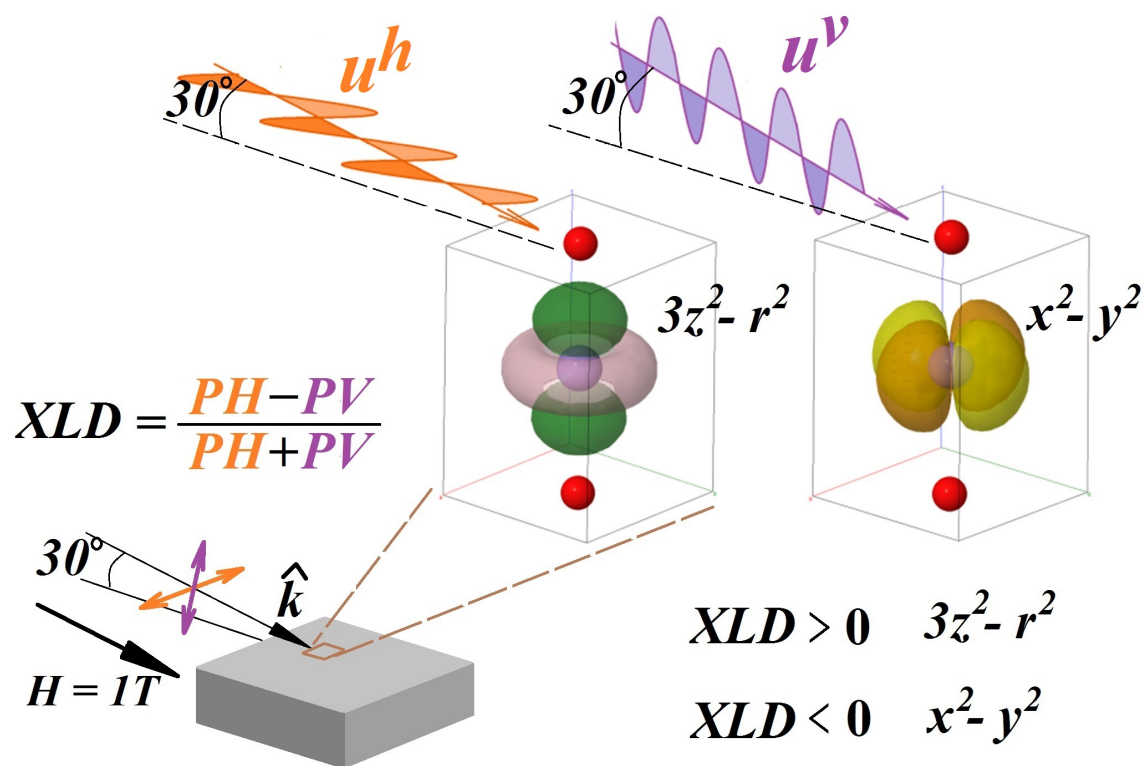


Figura 6.22: Configuración experimental utilizada para los experimentos de dicroísmo lineal.

Si repetimos el experimento de dicroísmo lineal en el borde K del oxígeno (figura A.2), vemos que la asimetría de carga en el ion Mn viene acompañada por una preferencia de ocupación del orbital $2p_z$ en el ion oxígeno.

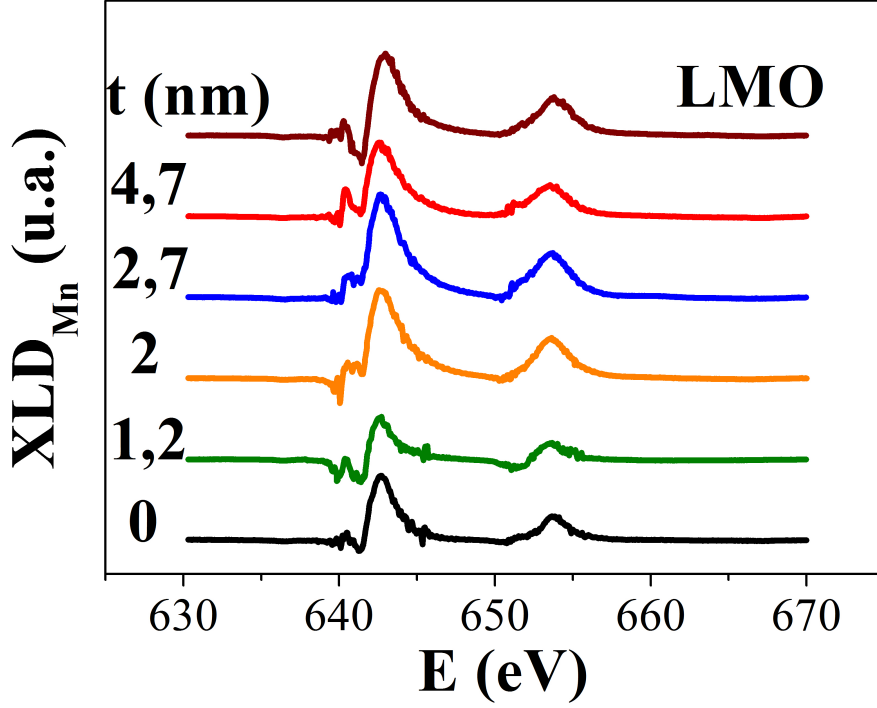


Figura 6.23: Espectros XLD obtenidos a $T = 300$ K para la serie $t - LMO$ en el borde del Mn (630 eV - 670 eV). Los espectros fueron desplazados en vertical para facilitar su visualización.

En base a estos resultados, se infiere que existe una fuerte interacción ferromagnética a lo largo de la dirección $[001]$, en la cual los electrones se encuentran delocalizados. Para analizar la evolución de la ocupación orbital al variar el espesor del LS_xMO , podemos relacionar la asimetría orbital con el área bajo la curva de los espectros XLD [150]. En la figura 6.24 se muestra la dependencia del área bajo las curvas XLD, $I_{XLD Mn}$, en función del espesor del LS_xMO , calculadas en base a los espectros de la figura 6.23. En términos generales, la preferencia de ocupación de los orbitales $3z^2 - r^2$ tiende a aumentar a medida que aumenta el espesor de la capa superior de LS_xMO . Esta tendencia se asocia principalmente al gradiente en las deformaciones estructurales que ocurren en la manganita al atravesar la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$.

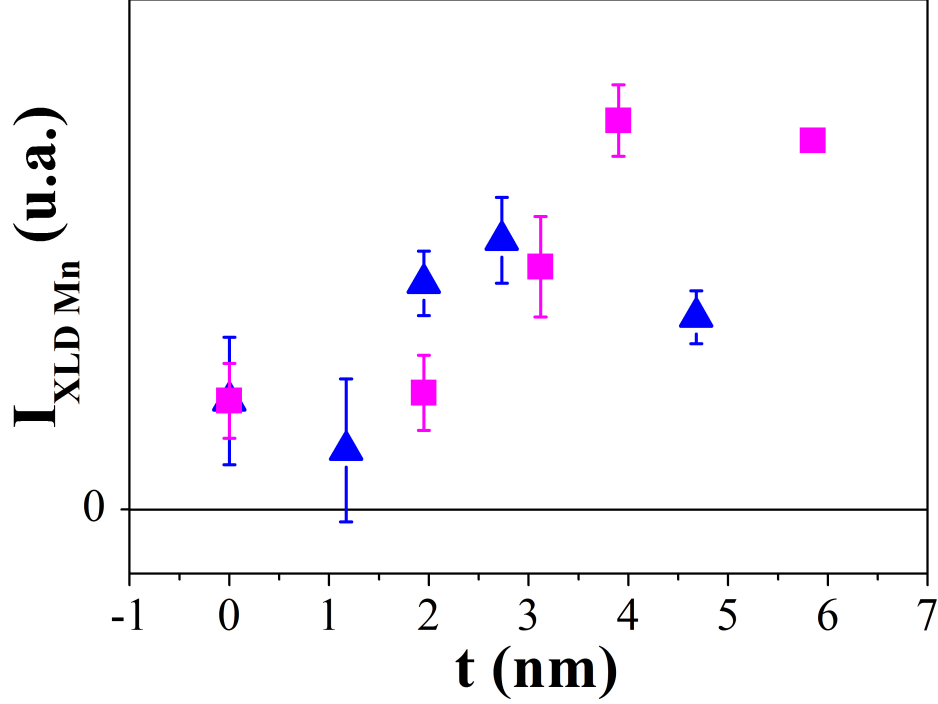


Figura 6.24: $I_{XLD Mn}$ vs t a 300 K para la serie (■) $t - LS_{0,1}MO$ y para la serie (▲) $t - LMO$ en el borde del Mn (630 eV - 670 eV).

La celda evoluciona desde una estructura comprimida ($c < a$) hacia una celda expandida ($c > a$). Esta expansión incrementa la longitud de enlace $Mn-O$ en dirección axial, favoreciendo la ocupación del orbital $3z^2 - r^2$. Además, notar que $I_{XLD Mn}$ es positivo aún para la muestra de referencia de $LS_{0,33}MO$, cuya celda unidad en la superficie se encuentra comprimida en dirección vertical. Para explicar este fenómeno, D. Pesquera et al. [150] han mostrado que la simetría de los planos atómicos superficiales (en nuestro caso MnO_2) favorecen la ocupación de los orbitales $3z^2 - r^2$, aún cuando la estructura es sometida a tensiones expansivas moderadas (ver figuras A.3 y ??). La deformación estructural y los efectos de superficie no son los únicos factores que influyen en el ordenamiento orbital. Al aumentar la proporción de Mn^{3+} en la manganita, también se incrementa la probabilidad de encontrar un enlace del tipo $Mn^{3+} - O - Mn^{3+}$ sobre el eje [001]. Según las reglas de Goodenough-Kanamori-

Anderson, una configuración de este tipo puede dar lugar a una interacción ferro- o antiferromagnética, dependiendo del tipo de enlace $Mn - O$ (semicovalente o iónico) [68]. Sin embargo, en ambos casos los electrones que intervienen se encuentran localizados y favorecen el carácter aislante en el material.

Teniendo en cuenta que la estructura tiene una distorsión tetragonal con $c > a$, un aumento en la longitud de enlace $Mn - O$ a lo largo del eje [001] podría favorecer la interacción ferromagnética por sobre la antiferromagnética. En cualquier caso, esta interacción rompe con el ordenamiento orbital y contribuye a compensar parcialmente la asimetría de carga $3z^2 - r^2$, generando una leve disminución en la intensidad $I_{XLD\ Mn}$ para las muestras de mayor espesor. Sobre este punto, puede ser interesante extender el análisis hacia espesores mayores de LS_xMO a fin de evaluar la competencia entre la deformación estructural y la interacción electrostática entre sitios vecinos. En acuerdo con este escenario, notar que la disminución de $I_{XLD\ Mn}$ en la serie $t - LMO$ ocurre para un espesor de LS_xMO menor que para la serie $t - LS_{0,1}MO$. Esto se debe a que en la serie $t - LMO$, el contenido nominal de La , y por ende la concentración de Mn^{3+} , es mayor en las capas superficiales que el esperado para la serie $t - LS_{0,1}MO$.

6.7. Antiferromagnetismo en interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$

Los experimentos XAS con rayos X polarizados linealmente se caracterizan fundamentalmente por ser sensibles a configuraciones axiales, aún cuando carecen de una dirección preferencial [114]. En este caso, es de especial interés poder discernir entre las contribuciones ferro- y antiferromagnéticas, para estudiar la evolución de esta última al aumentar el espesor del LS_xMO . Para eliminar la componente ferromagnética de los espectros XLD, aplicamos un campo magnético de 1 T en dirección paralela a la radiación incidente. Este campo magnético es suficiente para vencer las anisotropías de forma y magnetocristalina y orientar la componente ferromagnética en la dirección del campo [8] (sección A.1). Al mismo tiempo, el campo es mucho menor al necesario para vencer la interacción antiferromagnética. Conservando la geometría experimental descrita en la figura 6.22, repetimos los experimentos de XLD a $T = 4$ K para ambas series de muestras y a $T = 150$ K ($T = 230$ K) para

la serie $t - LMO$ ($t - LS_{0,1}MO$). En la figura 6.25 se muestra la evolución de los espectros XLD con la temperatura. A modo de ejemplo, mostramos únicamente los espectros correspondientes a una muestra de cada serie. Los efectos en los espectros XLD al disminuir la temperatura se hacen evidentes principalmente en el borde L_2 , donde se distingue un pico en ~ 651 eV hacia valores de XLD negativos, cuya intensidad crece al disminuir la temperatura. Algo similar ocurre en ~ 640 eV, probablemente relacionado con una contribución antiferromagnética del Mn^{2+} . El pico que aparece en $\sim 641,3$ eV para la serie $t - LS_{0,1}MO$ (línea continua) no cambia con la temperatura y por tanto no es de origen magnético. En los espectros medidos a bajas temperaturas se superponen las contribuciones orbital y antiferromagnética.

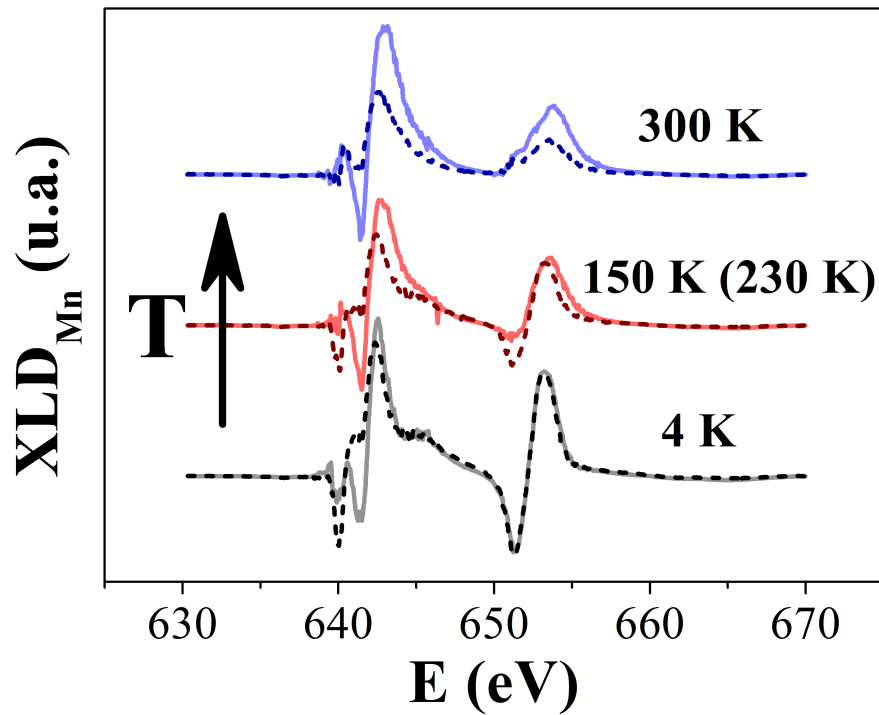


Figura 6.25: Espectros XLD obtenidos a distintas temperaturas para una muestra de la serie $t - LS_{0,1}MO$ (línea sólida) y una muestra de la serie $t - LMO$ (línea discontinua) en el borde del Mn (630 eV - 670 eV).

Para discernir entre ambas contribuciones podemos asumir que los espectros a

temperatura ambiente sólo son sensibles a la parte orbital. Además, suponemos que la preferencia de ocupación orbital no cambia con la temperatura [8]. En base a estos dos supuestos podemos calcular la diferencia entre los espectros XLD, $XLD_{AFM} = XLD_T - XLD_{300K}$ que sólo dependerá de la componente antiferromagnética.

En la figura 6.26(a) vemos dos espectros típicos de XLD a distintas temperaturas y en (b) se muestra la resta de los mismos.

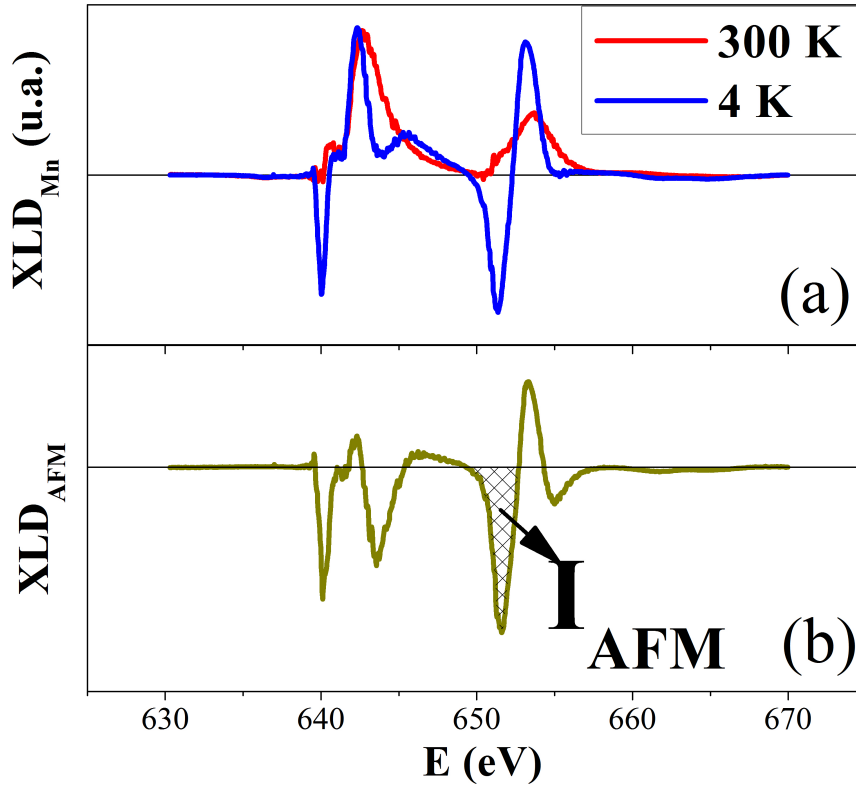


Figura 6.26: (a) Espectros típicos de XLD en el borde del Mn (630 eV - 670 eV) a $T = 300$ K (—) y a $T = 4$ K (—). (b) Diferencia entre los espectros XLD, $XLD_{AFM} = XLD_{4K} - XLD_{300K}$. La región sombreada define la contribución antiferromagnética y es útil para estudiar su evolución con el espesor del LS_xMO .

El espectro obtenido es mayormente negativo, lo que implica que la intensidad del espectro de absorción PV es mayor a la intensidad del espectro PH. Esto significa que los espines en la configuración antiferromagnética están orientados a lo largo del eje [001]. De manera análoga al análisis presentado en las figuras 6.13 (ferromagnéti-

ca) y 6.24 (orbital), estudiamos la evolución de la componente antiferromagnética en función del espesor del LS_xMO para ambas series de muestras. Para ello, definimos la cantidad I_{AFM} como la integral del espectro entre 649,7 eV y 652,7 eV (región sombreada en la figura 6.26(b)) y la graficamos para distintos espesores del LS_xMO como una forma de evaluar la contribución AFM a través de la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$.

En la figura 6.27(a) y (b) se muestra la dependencia de I_{AFM} con el espesor del LS_xMO para las series $t-LMO$ y $t-LS_{0,1}MO$. Si se redefine I_{AFM} extendiendo el rango de integración de los espectros XLD_{AFM} se observan los mismos resultados. El primer aspecto importante a destacar es que $I_{AFM} < 0$ aún para la película de referencia de $LS_{0,33}MO$. Numerosos trabajos [8, 9, 185, 199] han observado resultados similares sobre la superficie del $LS_{0,33}MO$, que asocian con una configuración antiferromagnética de tipo C . Es habitual encontrar este tipo de ordenamiento antiferromagnético en la superficie de manganitas de composición LS_xMO con $x \simeq 0,3$, acompañado por una asimetría orbital a lo largo del eje $[001]$ ($3z^2 - r^2$), en concordancia con nuestros resultados. Si analizamos la evolución de I_{AFM} al aumentar el espesor del LS_xMO vemos que la contribución antiferromagnética con el eje orientado en la dirección $[001]$ predomina para espesores intermedios en ambas series de muestras. Estos espesores intermedios son muy similares a los espesores críticos t_c introducidos en el capítulo 6, donde la contribución ferromagnética es máxima (figura 6.13).

Si consideramos los perfiles de ambas interacciones magnéticas en conjunto, no resulta trivial proponer un escenario en el cual exista una única fase magnética, que evolucione localmente a lo largo del eje $[001]$ y en el que ambos ordenamientos tengan su máxima contribución en el mismo espesor t_c . De hecho, un ordenamiento ferromagnético (de doble intercambio) requiere de electrones delocalizados en una estructura desordenada y sin una preferencia de ocupación orbital. Por el contrario, el antiferromagnetismo se caracteriza por un ordenamiento orbital cooperativo, con orden de carga y distorsiones estructurales coherentes.

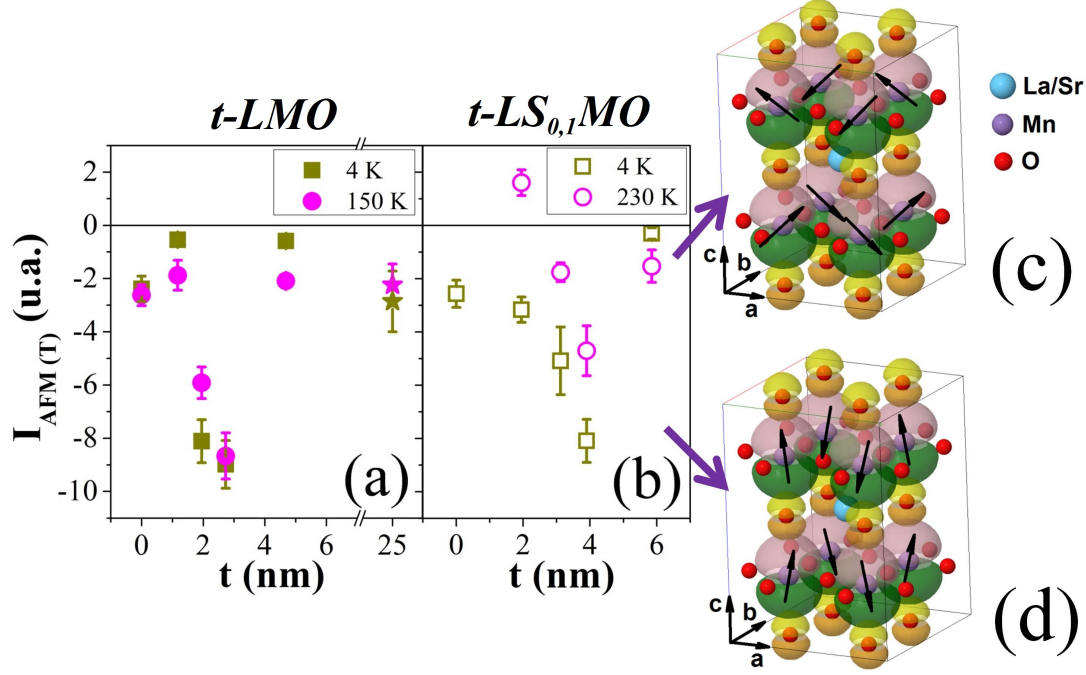


Figura 6.27: I_{AFM} en función del espesor del LS_xMO para las series (a) t - LMO (a 4 K ■ y a 150 K ●) y (b) t - $LS_{0.1}MO$ (a 4 K ■ y a 230 K ●). En el caso de la serie t - LMO se incluye a modo comparativo la medida de I_{AFM} de la muestra de LMO de referencia.

Dado que ambas interacciones se ven favorecidas en el mismo espesor crítico t_c , un escenario posible considera la existencia de regiones a lo largo de la interfaz con distinta composición química, que favorezcan la existencia de distintas fases magnéticas. Al aumentar el espesor del LS_xMO , se incrementa también la probabilidad de formación de regiones con alta concentración de Mn^{3+} . En ese contexto, pueden existir zonas en la interfaz donde prevalezca la valencia mixta Mn^{3+}/Mn^{4+} y otras regiones donde la proporción de Mn^{3+} sea dominante. Dependiendo de la deformación estructural dada por el cociente c/a y el dopaje del compuesto, la configuración más estable podrá ser ferromagnética o antiferromagnética de tipo A o C .

En la figura ?? se muestra un diagrama de fases que describe, en forma cualitativa, la estabilidad de las distintas fases magnéticas en función de la deformación estructural c/a y del dopaje x . Este diagrama fue construido en base a nuestras observaciones y a diagramas similares deducidos mediante experimentos y cálculos hechos con DFT [100, 149]. Cuando $x \simeq 0,3$ y $c/a \sim 1$ se espera que la fase más estable sea la ferromagnética. Si el contenido de Mn^{3+} se incrementa ($x \rightarrow 0$) podrán aparecer ordenamientos antiferromagnéticos con distintas simetrías, en función de la deformación.

Las flechas azul y roja muestran, respectivamente, la evolución de las fases magnéticas al aumentar el espesor del LS_xMO en nuestras muestras. Dado que en ambos casos se modifican simultáneamente el dopaje y la deformación, las flechas en el diagrama de fases (a primer orden) serán diagonales. Con respecto a la parte ferromagnética, el máximo en t_c resulta de la combinación entre el aporte de electrones y la recuperación de la estructura pseudocúbica con $c/a \sim 1$, como se discutió en el capítulo 6. Por otro lado, asumimos que en las regiones donde predomina la fase antiferromagnética la concentración de Mn^{3+} debe ser mayor que en las regiones donde se encuentra la parte ferromagnética, por lo que la flecha roja se encuentra desplazada con respecto a la azul. Si bien hemos visto que los espines en la fase antiferromagnética se disponen a lo largo del eje [001], la evolución de la parte antiferromagnética al aumentar el espesor del LS_xMO puede interpretarse en base a variaciones locales en la anisotropía magnética a lo largo de la interfaz. Las figuras 6.27(c) y (d) describen en forma esquemática el ordenamiento antiferromagnético (c) lejos de t_c y (d) alrededor de t_c . El aumento de la anisotropía magnética a lo largo del eje [001] se debe principalmente a la deformación tetragonal que favorece la ocupación orbital $3z^2 - r^2$. A su vez, cuando el dopaje x (o el contenido de Mn^{3+}) alcanza un valor umbral, los espines tienden a inclinarse parcialmente hacia el plano. Notar que ambas configuraciones (c) y (d) son esencialmente C-AFM y sólo difieren en el grado de inclinación de los espines. A modo de comparación, repetimos el cálculo de I_{AFM} para la película de referencia de ~ 25 nm de LMO y lo incluimos en la figura 6.27(a). Vemos que el valor de I_{AFM} es consistente con la configuración magnética mostrada en la figura 6.27(c) y muy similar al obtenido para los espesores de LS_xMO más gruesos. A primera vista podríamos decir que la configuración antiferromagnética en

la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ parece reproducir el comportamiento de la superficie del LMO para espesores de LS_xMO mayores a 3-4 nm. Sin embargo, la validez de esta afirmación requiere que tanto la composición química (vacancias de oxígeno o catiónicas) de las bicapas como también las deformaciones estructurales en la superficie se asemejen a las de la película de referencia de LMO cuando el espesor del LS_xMO se incrementa, lo cual es difícil de aseverar. Por último, es importante mencionar que tanto la configuración C-AFM como la A-AFM se caracterizan por ser aislantes en la dirección [001], en acuerdo con los resultados obtenidos en la sección 9.1 con microscopía de fuerza atómica conductora.

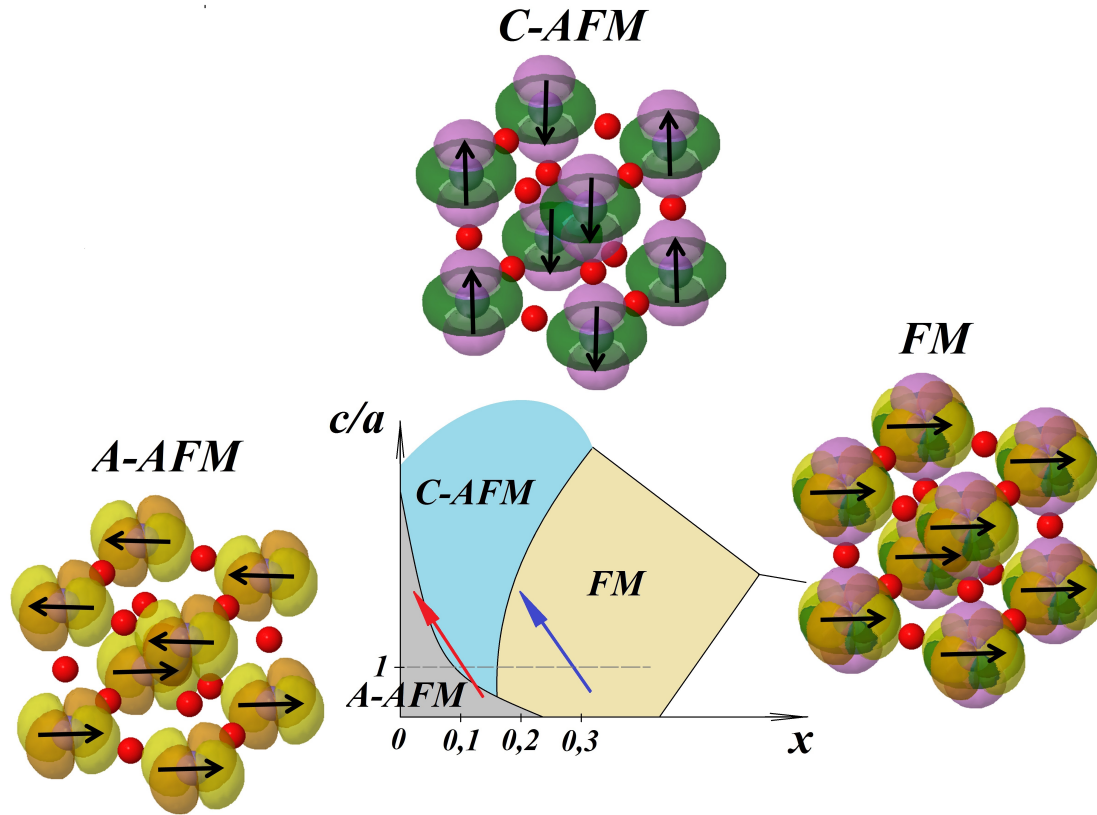


Figura 6.28: Diagrama de fases magnéticas en función de la deformación estructural c/a y el dopaje x , construido a partir de nuestras observaciones y basado en cálculos teóricos de DFT y medidas experimentales. Además, se pueden ver esquemas de las fases FM, A-AFM y C-AFM, donde las flechas indican la dirección de los espines en cada ion Mn y los orbitales que se muestran en cada caso se encuentran ocupados.

Parte II

Junturas túnel magnéticas

Capítulo 7

Acople magnético en tricapas de manganitas

El estudio del magnetismo en los sistemas del tipo *Metal/Aislante/Metal* es fundamental para el diseño de junturas túnel magnéticas. En estos dispositivos, los estados de magnetización paralelo o antiparalelo entre los electrodos no solo dependen de la polarización de espín de los mismos, sino también de posibles fenómenos de acople magnético entre ellos a través de la barrera aislante. El acoplamiento magnético depende de las características eléctricas y magnéticas de la barrera. Si la barrera es aislante y no-magnética el único acoplamiento magnético entre electrodos es de tipo dipolar. En cambio, si la barrera es metálica, podrían acoplarse a través de un mecanismo tipo RKKY [142]. Si la barrera fuera magnética estaríamos frente a un acoplamiento directo. Como se ha visto en el capítulo 4, la manganita de bajo dopaje presenta características aislantes a temperatura ambiente. Sin embargo, a bajas temperaturas la barrera se ordena magnéticamente y transiciona hacia una fase metálica. En este contexto, este capítulo tiene como objetivo estudiar los efectos que el acople magnético entre electrodos tiene en el proceso de inversión de la magnetización, utilizando distintos espesores de $LS_{0,04}MO$ como barrera.

Por otro lado, se comparan las propiedades magnéticas en sistemas simétricos, con electrodos del mismo material, y asimétricos, electrodos de distinto material. Para el caso asimétrico se utilizan electrodos de $LS_{0,33}MO$ y $LC_{0,33}MO$, donde la estructura cristalina del $LC_{0,33}MO$ es muy similar a la del $LS_{0,33}MO$ y en volumen

se ordena ferromagnéticamente en $T_c = 250K$ [40, 155]. Además, el $LC_{0,33}MO$ depositado en películas delgadas sobre STO (001) suele tener un campo coercitivo mayor al del $LS_{0,33}MO$ [85, 132], lo que lo hace atractivo para su utilización en dispositivos que requieren un estado antiparalelo en la magnetización de los electrodos [178].

El acoplamiento se estudia en cuatro tricapas, dos simétricas y dos asimétricas con la siguiente composición nominal:

$STO//LS_{0,33}MO$ (150 nm)/ $LS_{0,04}MO$ (9 nm)/ $LS_{0,33}MO$ (75 nm)	(S – 9)
$STO//LS_{0,33}MO$ (15 nm)/ $LS_{0,04}MO$ (1, 5 nm)/ $LS_{0,33}MO$ (7, 5 nm)	(S – 1, 5)
$STO//LS_{0,33}MO$ (150 nm)/ $LS_{0,04}MO$ (9 nm)/ $LC_{0,33}MO$ (53 nm)	(A – 9)
$STO//LS_{0,33}MO$ (15 nm)/ $LS_{0,04}MO$ (1, 5 nm)/ $LC_{0,33}MO$ (53 nm)	(A – 1, 5)

7.1. Caracterización estructural

En la figura 7.1 se muestran los espectros de difracción de rayos X (XRD) obtenidos en configuración de haz paralelo de todas las muestras estudiadas en este capítulo. Se verifica que todas las estructuras son epitaxiales, orientadas en la dirección [001]. El cuadro 7.1 muestra los parámetros de red a lo largo del eje [001] y las deformaciones estructurales de cada material, calculados a partir de los picos de Bragg observados en la figura 7.1(a). En el caso de la S – 9 se puede ver un pico de baja intensidad que aparece a la derecha del sustrato (figura 7.1(b)) y se asocia a la presencia de la manganita de bajo dopaje $LS_{0,04}MO$ en la tricapá. En base a la posición del pico se estima que el parámetro de red de esta fase es de $c_{LS_{0,04}MO} \approx 3,89$ Å, levemente mayor al del $LS_{0,33}MO$.

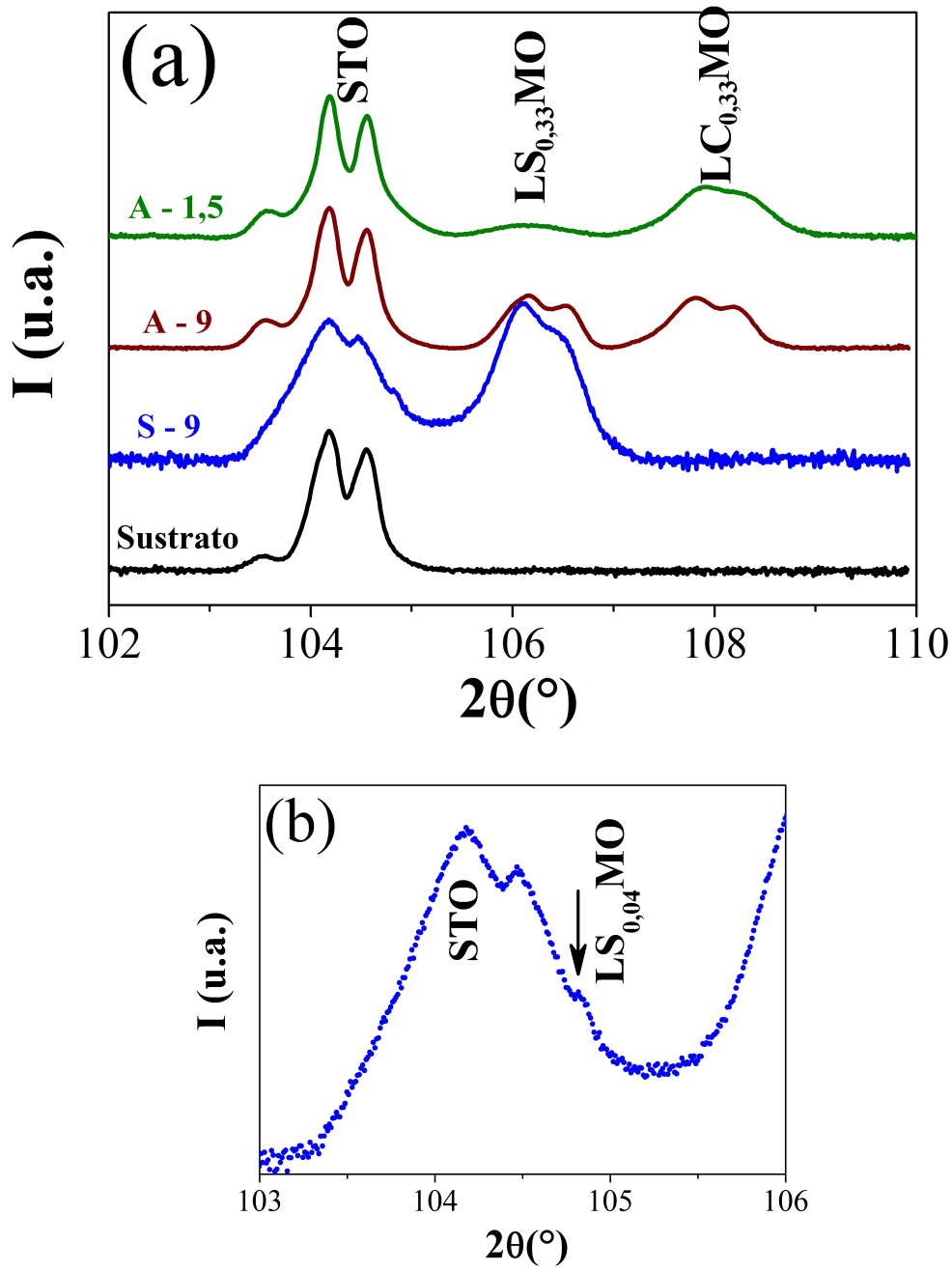


Figura 7.1: (a) XRD en configuración de haz paralelo de las tricapas y del sustrato de *STO*, alrededor de la reflexión (004). Se indican los picos correspondientes al sustrato de *STO*, al *LS_{0.33}MO* y *LC_{0.33}MO*. En (b) se muestra el pico de baja intensidad que corresponde a la capa de *LS_{0.04}MO*.

Muestra	$c_{LS_{0,33}MO}$ (Å)	$^{LS_{0,33}MO}_{\epsilon_{zz}}$ (%)	$c_{LC_{0,33}MO}$ (Å)	$^{LC_{0,33}MO}_{\epsilon_{zz}}$ (%)
$LS_{0,33}MO$ (130 nm)	3,854	-0,48	-	-
$LC_{0,33}MO$ (53 nm)	-	-	3,816	-1,1
$S - 9$	3,856	-0,43	-	-
$A - 9$	3,855	-0,45	3,814	-1,2
$A - 1,5$	3,863	-0,26	3,812	-1,2

Cuadro 7.1: Parámetros de red c y deformación estructural de las tricapas y de las muestras de referencia de $LS_{0,33}MO$ y $LC_{0,33}MO$, calculados a partir de los resultados de XRD.

Los cálculos de las deformaciones correspondientes al $LC_{0,33}MO$ se hicieron a partir del parámetro de red pseudocúbico del compuesto en volumen $c = 3,859$ Å [162]. A la derecha del pico (004) del STO se distinguen las reflexiones correspondientes al $LS_{0,33}MO$ y/o $LC_{0,33}MO$, cuyas intensidades relativas al sustrato se incrementan al aumentar los espesores nominales en cada material. En la tricapa simétrica $S - 9$ sólo se observan las reflexiones (004) del $LS_{0,33}MO$, siendo su parámetro de red y deformación muy similar a los de la referencia. Este es un resultado esperable, ya que los espesores de ambas muestras son similares entre sí y por lo tanto se espera que la relajación estructural del $LS_{0,33}MO$ sobre STO sea similar. J.-L. Maurice et al. [125] han mostrado que en películas delgadas de $LS_{0,33}MO$ cuyo espesor es mayor o igual a 150 nm, se observan dos fases claramente diferenciadas por efectos de relajación estructural. La fase que está en contacto con el sustrato se encuentra tensionada (expandida a lo largo del plano), mientras que el parámetro de red c correspondiente a la fase en contacto con la superficie es mayor a la de la fase tensionada, como suele ocurrir en estructuras que relajan a partir de tensiones expansivas. En nuestro caso vemos que la deformación estructural persiste aún para la muestra $S - 9$ y no se observan picos adicionales correspondientes al $LS_{0,33}MO$.

Con respecto a la estructura del $LC_{0,33}MO$, se puede ver que la deformación estructural es prácticamente la misma cuando la manganita se deposita directamente sobre el sustrato o cuando se crece sobre el $LS_{0,04}MO$. La invariancia en la deformación estructural del $LC_{0,33}MO$ se debe a que las tensiones en las manganitas inducidas por el sustrato no han relajado por completo, con lo cual su estructura en

la superficie conserva el parámetro de red a (en el plano) correspondiente al sustrato. En consecuencia, todas las muestras con $LC_{0,33}MO$ en la superficie tienen el mismo espesor y el mismo desajuste del parámetro de red con la capa inferior, lo que en última instancia determina la naturaleza de la deformación. Por último, si comparamos el parámetro de red $c_{LS_{0,33}MO}$ para toda la serie de muestras, vemos que permanece invariante para las muestras cuyo espesor es mayor a 130 nm y aumenta en el caso de la tricapá $A - 1,5$, donde el espesor es de 15 nm. Como se ha mostrado en la página 120, estas diferencias en el parámetro de red al variar el espesor se deben a inhomogeneidades locales en la composición del material a lo largo de eje $[001]$.

7.2. Propiedades magnéticas

En la figura 7.2(a) se pueden ver las curvas de histerésis medidas a 50 K para las tricapas. En todos los casos la inversión de la magnetización ocurre de manera abrupta y en una única etapa, a partir de lo cual se infiere que tanto en las tricapas simétricas como en las asimétricas, los electrodos se encuentran acoplados e invierten su magnetización solidariamente. En caso de tener un acople ferromagnético, determinar la naturaleza u origen del mismo no resulta trivial utilizando medidas magnéticas convencionales. Sin embargo, al variar el tamaño relativo entre el $LS_{0,33}MO$ y el $LC_{0,33}MO$ se observan modificaciones interesantes en la forma de la histéresis. La tricapá $S - 9$ carece de $LC_{0,33}MO$ en su composición y muestra un campo coercitivo muy similar al de la muestra de $LS_{0,33}MO$ de referencia. Claramente las propiedades magnéticas generales de la tricapá con electrodos simétricos reproducen las del electrodo inferior de $LS_{0,33}MO$.

En las muestras asimétricas la proporción en volumen del $LC_{0,33}MO$ respecto al $LS_{0,33}MO$ aumenta, lo cual se traduce en ciclos de histéresis con una magnetización remanente que disminuye y un campo coercitivo que aumenta fuertemente al aumentar la proporción de $LC_{0,33}MO$. La figura 7.2(b) muestra la dependencia con la temperatura del H_c de las tricapas en escala logarítmica. Su disminución con la temperatura es similar para todas las tricapas, como suele ocurrir en procesos donde la inversión de la magnetización ocurre por corrimiento de paredes de dominio en la dirección de un eje fácil. A esta temperatura la barrera de $LS_{0,04}MO$ está ordenada

magnéticamente y por lo tanto el acoplamiento entre los electrodos es directo. Sin embargo, en las muestras con $LC_{0,33}MO$ el coercitivo se encuentra desplazado hacia valores mayores con respecto a las muestras que no tienen $LC_{0,33}MO$. Es decir que el volumen relativo del $LC_{0,33}MO$ en la muestra influye en el valor final del H_c .

En las tricapas simétricas la dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación muestra una única transición ferromagnética-paramagnética, propia de electrodos de $LS_{0,33}MO$ con la misma temperatura de Curie (figura 7.2(c)). Por otro lado, si observamos los resultados obtenidos para las muestras con electrodos asimétricos, la dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación refleja claramente que las propiedades magnéticas del sistema resultan de la superposición entre el magnetismo del $LS_{0,33}MO$ y el del $LC_{0,33}MO$. Se observan dos puntos de inflexión en las curvas, que marcan dos transiciones ferromagnéticas-paramagnéticas a distintas temperaturas. La transición a temperatura más baja corresponde al $LC_{0,33}MO$, mientras que la de temperatura alta es propia del $LS_{0,33}MO$.

En el cuadro 7.2 se muestran las temperaturas de Curie calculadas a partir del mínimo en dM/dT para el $LS_{0,33}MO$ y el $LC_{0,33}MO$. También se muestra como evoluciona la magnetización de saturación, medida a 50 K, al aumentar el volumen relativo de $LC_{0,33}MO$. La temperatura de Curie del $LC_{0,33}MO$ es la misma para las muestras $A - 1, 5$ y $A - 9$, lo que indica que los efectos de tensiones en la estructura cristalina del $LC_{0,33}MO$ al disminuir el espesor de la capa inferior de $LS_{0,33}MO$ no son suficientes para modificar las propiedades magnéticas del $LC_{0,33}MO$. A su vez, la magnetización de saturación disminuye al aumentar el cociente $LC_{0,33}MO/LS_{0,33}MO$ y debería tender al valor de M_s correspondiente a la película delgada de $LC_{0,33}MO$ única. En este sentido, sería conveniente verificar esta tendencia midiendo la magnetización de la película de $LC_{0,33}MO$ de referencia.

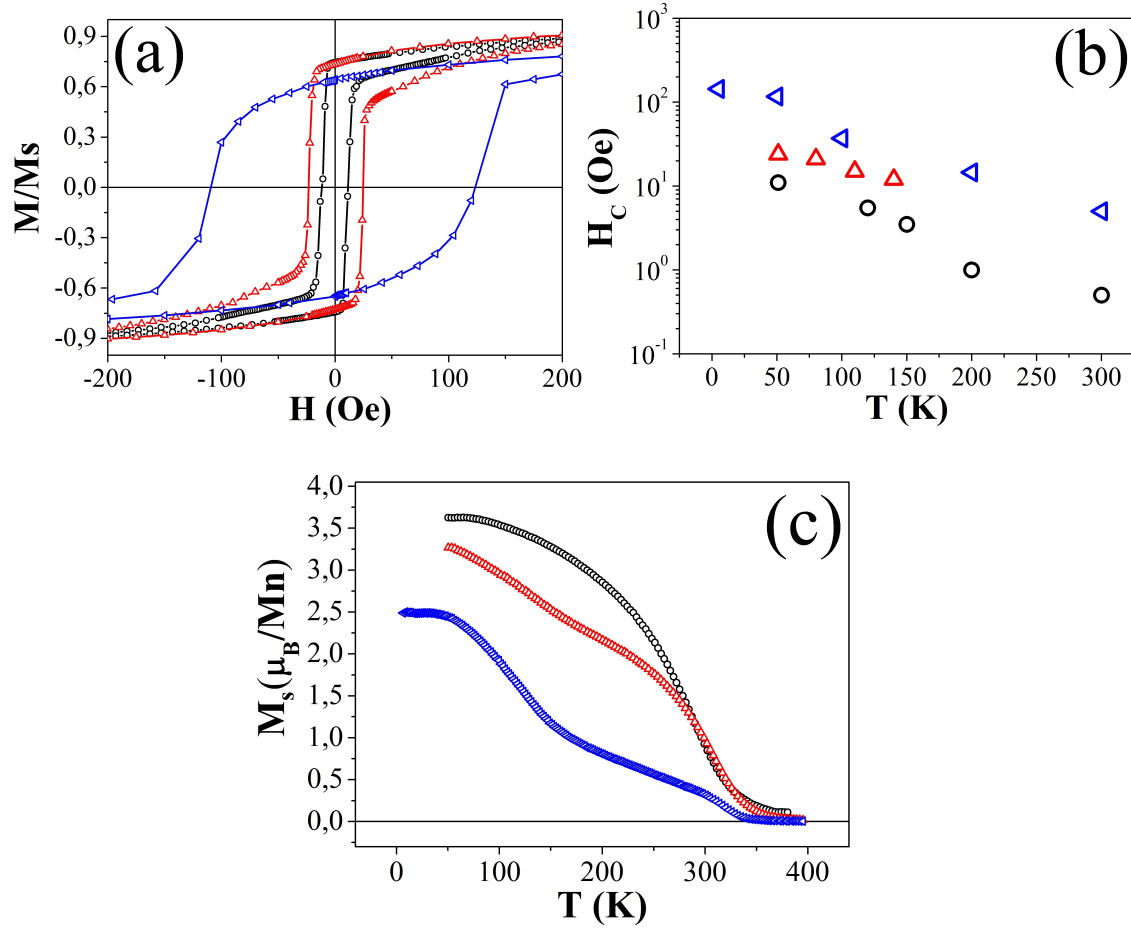


Figura 7.2: (a) Ciclos normalizados M/M_s vs H a 50 K, (b) H_c vs T y (c) M_s vs T para las muestras (O) $S - 9$, (Δ) $A - 9$ y ($\triangleleft$) $A - 1,5$.

Muestra	T_c $LS_{0,33}MO$ (K)	T_c $LC_{0,33}MO$ (K)	M_s 50 K (μ_B/Mn)
$LS_{0,33}MO$ (130 nm)	300	-	3,6
$S - 9$	290	-	3,6
$A - 9$	308	120	3,3
$A - 1,5$	311	119	2,5

Cuadro 7.2: Temperatura de Curie T_c del $LS_{0,33}MO$ y del $LC_{0,33}MO$, calculadas a partir del mínimo en dM/dT . También se muestra la magnetización de saturación M_s a 50 K para todas las muestras.

A bajas temperaturas es esperable observar un acoplamiento ferromagnético entre el $LS_{0,33}MO$ y el $LS_{0,04}MO$, dado que la temperatura de orden del $LS_{0,04}MO$ es de 140 K aproximadamente. A temperaturas mayores la barrera transiciona hacia un estado paramagnético y aislante (figura 4.4), que debería impedir el acople de intercambio directo entre los electrodos a través de la barrera. Si consideramos un escenario en el que domina el acople de intercambio magnético a través de la barrera, es esperable que a temperaturas mayores a 140 K los electrodos inviertan su magnetización de manera independiente. Este escenario es consistente con los ciclos de histéresis correspondientes a la tricapas $S - 9$, que se muestran en la figura 7.3. Notar que a 51 K y a 120 K los ciclos presentan un único campo coercitivo, mientras que a 150 K y a 200 K la inversión se desdobla en dos etapas claramente diferenciadas. El tamaño del salto en la primera inversión de la magnetización coincide con la proporción en volumen que tiene el electrodo inferior de $LS_{0,33}MO$ con respecto al volumen total de la película (2:3), de modo que la inversión de menor campo coercitivo se debe al electrodo inferior de 150 nm, mientras que la segunda inversión corresponde al electrodo superior de 75 nm.

El desacople magnético a altas temperaturas no se observa en las tricapas con barrera de 1,5 nm, probablemente debido a la existencia de defectos en la barrera, que son altamente probables en películas con este espesor. En base a las características topográficas que presentan estas muestras (ver figura 5.5) podemos estimar una cota máxima para la contribución dipolar al acoplamiento, que proviene de la rugosidad de las interfaces (ecuación 1.10). El campo de acoplamiento no supera los 2 Oe, aún en las tricapas con barrera de 1,5 nm, lo que significa que esta contribución no es significativa. En vista de estos resultados, queda pendiente estudiar los ciclos de histéresis a altas temperaturas para la tricapas $A - 9$, cuyo espesor de barrera es similar al de la $S - 9$ y por tanto podría exhibir características similares.

Si comparamos en detalle los ciclos de histéresis de las muestras con electrodos simétricos y asimétricos, podemos ver que presentan características marcadamente distintas. Para caracterizar la forma de los ciclos y su evolución con la temperatura se puede estudiar el cociente entre la magnetización remanente y la magnetización de saturación M_r/M_s .

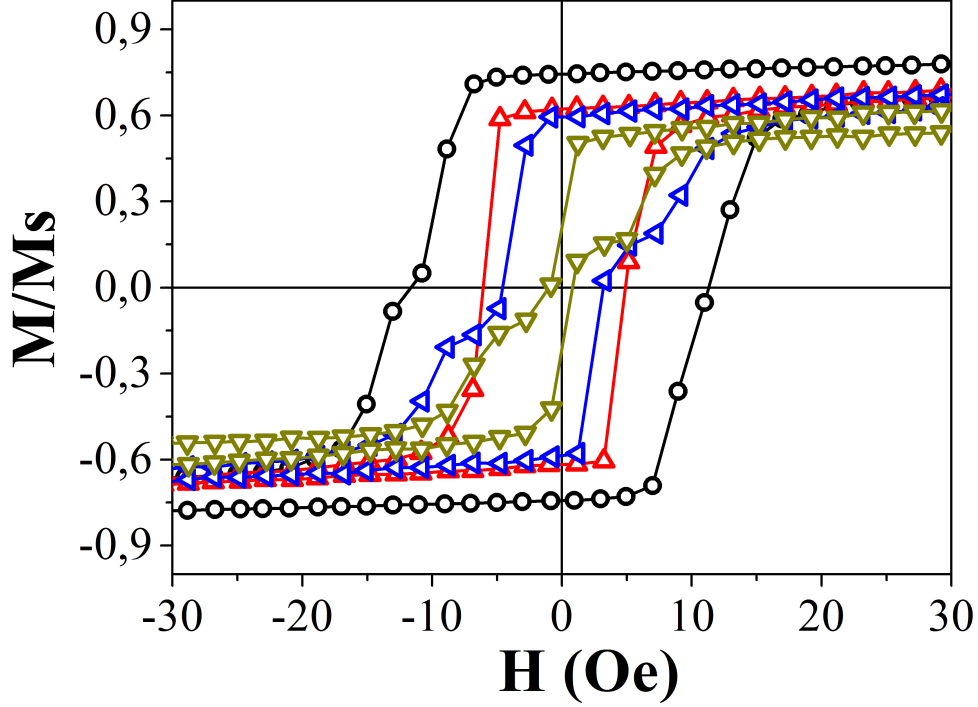


Figura 7.3: Ciclos M/M_s vs H de la muestra $S - 9$ a (○) 51 K, (△) 120 K, (◁) 150 K y (▽) 200 K.

En la figura ??, se compara el cociente M_r/M_s , entre la $S - 9$ y las muestras $A - 9$ y $A - 1,5$. Notar que en la muestra con electrodos simétricos el cociente disminuye al aumentar la temperatura mientras que en las muestras con electrodos asimétricos la dependencia es más compleja y en particular, aumenta en un amplio rango de temperaturas. El aumento del cociente M_r/M_s al aumentar la temperatura ya fue observado en sistemas del tipo $LS_{0,33}MO/LC_{0,33}MO$ y en general, lo asocian a distintas transiciones de fase en el $LC_{0,33}MO$. F. Jia-Feng et al. observan un aumento en M_r/M_s en bicapas de $STO//LS_{0,33}MO/LC_{0,33}MO$ y lo atribuyen a la transición metal-aislante del $LC_{0,33}MO$ [91]. Este comportamiento es esperable en heteroestructuras donde cada componente se demagnetiza de distinta forma con la temperatura.

En resumen, el magnetismo de la barrera a bajas temperaturas genera un aco-

plamiento directo entre los electrodos simétricos y asimétricos e impide obtener el estado de magnetización antiparalelo, necesario para el funcionamiento de las junturas túnel magnéticas. En función de estos resultados, es conveniente mantener al *STO* como barrera aislante y utilizar a las manganitas de bajo dopaje como intercapas entre el $LS_{0,33}MO$ y el *STO*.

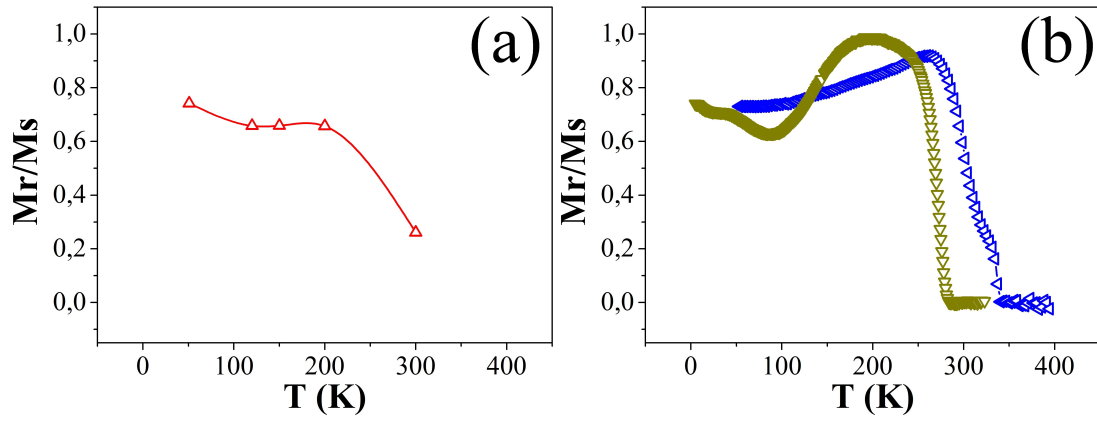


Figura 7.4: Cociente M_r/M_s vs T de las muestras (a) simétricas ($\triangle S-9$) y (b) ($\triangleleft A-9$ y ($\nabla A-1,5$).

Capítulo 8

Microfabricación de junturas túnel magnéticas

La fabricación de junturas túnel magnéticas (MTJ) requiere de un desarrollo experimental extenso, que consta de varias etapas de microfabricación. Para asegurar el buen funcionamiento del dispositivo se realizó un gran trabajo de optimización de los distintos procesos. El proceso de fabricación de MTJ consta de dos etapas principales: crecimiento de tricapas magnéticas y microfabricación de las junturas. La etapa de crecimiento ya fue desarrollada en detalle en el Capítulo 2.

En este Capítulo se describen los procesos de microfabricación y el arreglo experimental para llevar a cabo las medidas de magneto-transporte. La microfabricación comienza con el diseño e impresión de una máscara adecuada para llevar a cabo el grabado de las MTJ. La impresión de la máscara y todo el proceso de microfabricación de las junturas se llevaron a cabo en las facilidades de sala limpia, disponibles en las instalaciones del CAC-CNEA. Siendo la primera vez que se realizan este tipo de dispositivos en el laboratorio, cada uno de las etapas de microfabricación requirieron de un exhaustivo trabajo de optimización (calibración de tiempos de depósito de óxidos, tasas de erosión, etc.). Previo a la microfabricación, las muestras fueron caracterizadas a nivel magnético y estructural. Las medidas de magnetotransporte con la corriente perpendicular al plano de las muestras, CPP, se realizaron en el Instituto de Nanociencias de Aragón, bajo la supervisión de la Dra. Myriam Aguirre. En las secciones 8.1 y 8.2 se describen los principios básicos de la litografía óptica

y los procesos de ataque por plasma (reactivo y no reactivo), respectivamente. La sección 8.3 trata sobre las técnicas de depósito por evaporación química (CVD) y vaporización catódica de metales (Au y Cr en nuestro caso). En la sección 8.4 se describen los pasos necesarios para la microfabricación de las MTJ y las caracterizaciones magnéticas y de transporte realizadas durante el proceso. Por último, la sección 8.5 está dedicada al proceso de medición de las MTJ.

8.1. Litografía óptica

La implementación de las MTJ en cabezales de lectura requiere de la miniaturización de las celdas de memoria que caracterizan a los dispositivos modernos. Al disminuir el área A de la juntura aumenta su resistencia R y junto con ella se incrementa el ruido térmico, proporcional a $\sqrt{RT}$. Por lo tanto, en los dispositivos se busca que el producto entre la resistencia de la juntura y el área de la misma A sea lo menor posible. Por otro lado, la funcionalidad de los dispositivos que dependen del paso de corriente túnel a través de una barrera aislante de ancho nanométrico, puede verse afectada por cortocircuitos provocados por imperfecciones en la barrera. La probabilidad de que esto suceda es proporcional al área de la MTJ y en consecuencia, es de suma importancia fabricar MTJ con el menor tamaño posible. La litografía óptica [44] es una técnica utilizada para reproducir un patrón geométrico en dos dimensiones sobre una resina fotosensible. Esta técnica posibilita la miniaturización a escala micrométrica y la fabricación de numerosos dispositivos en simultaneo sobre un mismo sustrato. La posibilidad de replicar el dispositivo en una misma oblea hace que esta técnica resulte más económica que otras técnicas utilizadas con el mismo fin, como la litografía electrónica [36] o la nanoindentación [63].

Los patrones que se desean transferir a la fotoresina se imprimieron en nuestro caso sobre una máscara de vidrio cromado con un láser focalizado. La impresión de las mismas se llevó a cabo en el Centro Atómico Constituyentes (MEMS), con una impresora láser para litografía Heidelberg Instruments: DWL 66-fs y el diseño de la máscara se hizo con el programa L-edit®¹. Partiendo de un vidrio de cuarzo cuya superficie se encuentra completamente cubierta por cromo, el láser realiza un barrido

¹El trabajo de impresión fue hecho por el Ing. Claudio Ferrari.

controlado sobre la superficie del mismo, atacando al cromo y definiendo las regiones opacas y transparentes a la luz. La litografía comienza con el depósito de fotoresina sobre la superficie de la muestra (figura 8.1(b)). Las resinas fotosensibles son materiales orgánicos que modifican sus propiedades químicas al ser expuestos a la luz. En nuestro caso, las resinas utilizadas son sensibles a la radiación ultravioleta. Las resinas positivas (que es el tipo de resina que utilizaremos aquí) generan productos hidrofílicos al ser expuestas a la luz. Esto significa que las zonas expuestas a la luz ultravioleta se vuelven solubles a un revelador líquido que permite remover la fotoresina únicamente en dichas regiones, manteniendo el resto de la fotoresina insensible al revelador. Las tricapas utilizadas en nuestro caso tienen un área de $5 \times 5 \text{ mm}^2$, por lo cual, basta una única gota de resina para cubrir por completo su superficie. Tanto la fotoresina como el revelador deben estar a temperatura ambiente para su uso. La adherencia de la resina a la superficie depende del material sobre el cual se deposita, así como también de su grado de limpieza y humedad. Por este motivo, es imprescindible que las superficies de las muestras se encuentren en óptimas condiciones. Si no hay buena adherencia de la resina a la superficie, se puede calentar la muestra previo al depósito para eliminar la humedad. El siguiente paso consiste en darle a la resina el espesor adecuado, haciendo rotar a la muestra sobre un disco que gira a alta velocidad, denominado *Spinner* (figura 8.1(c)). El espesor final de la resina dependerá de la viscosidad de la misma y de la velocidad de rotación del *Spinner*. En este caso utilizamos la resina AZ®1518, con espesor de $1,8 \mu\text{m}$ rotando a 4000 rpm. Para asegurar una distribución uniforme de la resina sobre la muestra es importante evitar la formación de burbujas. En general, el espesor de la fotoresina en los bordes de la muestra es mayor al espesor en el centro de la misma. Este fenómeno se denomina *edge bead* y se debe a los efectos de la tensión superficial, que dependen de la viscosidad de la resina utilizada. Como veremos más adelante, estas variaciones en el espesor afectan a la resolución del patrón transferido y por lo tanto es imprescindible minimizar sus efectos. Una forma de hacerlo es eliminar la fotoresina de los bordes, dejando caer una gota de acetona sobre un extremo de la muestra durante el proceso de rotación. De este modo, la acetona permanece siempre en los bordes y remueve únicamente la resina que se encuentra en la periferia. Este método se suele utilizar para dispositivos fabricados sobre wafers circulares de Si. Nuestras muestras tienen

superficies cuadradas y son pequeñas en comparación con un wafer de *Si* estandar, lo que hace a este método poco efectivo en este caso. Los pasos siguientes del proceso consisten en calentar la muestra durante un cierto tiempo y luego dejar reposar a la resina algunos minutos para re humidificarla. El siguiente paso es la exposición de la resina a la luz ultravioleta. Para ello, se utiliza un alineador de máscaras EBG®620, que cuenta con dos microscopios ópticos y un sistema de posicionamiento translacional y rotacional de la muestra, con los cuales es posible ubicar la máscara sobre la muestra en la posición deseada. El tamaño de las muestras es un factor limitante para el proceso de alineación. Por un lado, no es posible utilizar en forma simultanea ambos microscopios, ya que la separación entre las marcas de alineación (~ 5 mm) es menor al radio de los mismos. La forma más eficiente de alineación en estos casos consiste en realizar un proceso iterativo, que utiliza marcas de alineación ubicadas en las diagonales de la muestra. En cada paso del proceso, se hace la alineación en $x - y$ sobre una diagonal y luego en $\theta/2$ en la diagonal opuesta. Este proceso se repite hasta alcanzar la alineación deseada. La precisión final en el proceso de alineación dependerá de la distancia entre las marcas de alineación, que está limitada por el tamaño de la muestra.

La máscara se pone en contacto con la muestra con el lado cromado enfrentado a la superficie de la fotoresina y luego el conjunto muestra-máscara se expone a la luz ultravioleta. De este modo, las partes cromadas de la máscara obstruirán el paso de la luz ultravioleta y sólo quedarán expuestas a la radiación UV las zonas de la fotoresina que no estén cubiertas por ellas. Para remover la resina de los bordes en nuestras muestras, utilizamos una máscara que permita exponer a la luz UV únicamente los bordes (figura 8.1(d)). La resolución final de la litografía depende en gran medida del espacio g entre la fotoresina y la máscara. Cuando la radiación ultravioleta incide sobre un patrón de tamaño característico W , el haz se difracta en los bordes de dicho patrón, generando una exposición de la fotoresina en un área mayor a la deseada. Si λ es la longitud de onda de la radiación incidente, el tamaño mínimo W_{min} resoluble con esta técnica será $W_{min} \sim \sqrt{g\lambda}$. En función de la resolución requerida, el alineador de máscaras ofrece dos modos alternativos de uso, el de contacto suave y el de contacto fuerte. En el primer caso, la máscara y la muestra se aproximan hasta entrar en contacto, mientras que en segundo caso, se aplica además una fuerza

externa sobre la muestra de manera tal de mejorar el contacto entre la resina y la máscara.

Luego de la exposición, la muestra se sumerge en un revelador diluido con agua, que reacciona con la resina expuesta a la radiación y la remueve de la superficie de la muestra, para el caso de la resina positiva. (figura 8.1(e)).

A continuación se resume la receta utilizada para todos los procesos de litografía ²:

1. Aplicación de la resina AZ®1518.
2. *Spinner* a 4000 rpm (1,8 μm de espesor).
3. 45 segundos de recocido a 100 °C.
4. 5 minutos como mínimo de rehumificación: .
5. Exposición UV: 8 segundos, Potencia = 500 W, $\lambda(i-line) = 365$ nm, $\lambda(h-line) = 405$ nm, $\lambda(g-line) = 435$ nm

Revelado: 20 segundos con revelador AZ®351, diluido 1:3 en agua desionizada. Agitado suave.

²Los pasos realizados fueron optimizados por Dante Mercado y Roxana Leguizamon, del Depto. de Micro y Nanotecnología (MEMS)

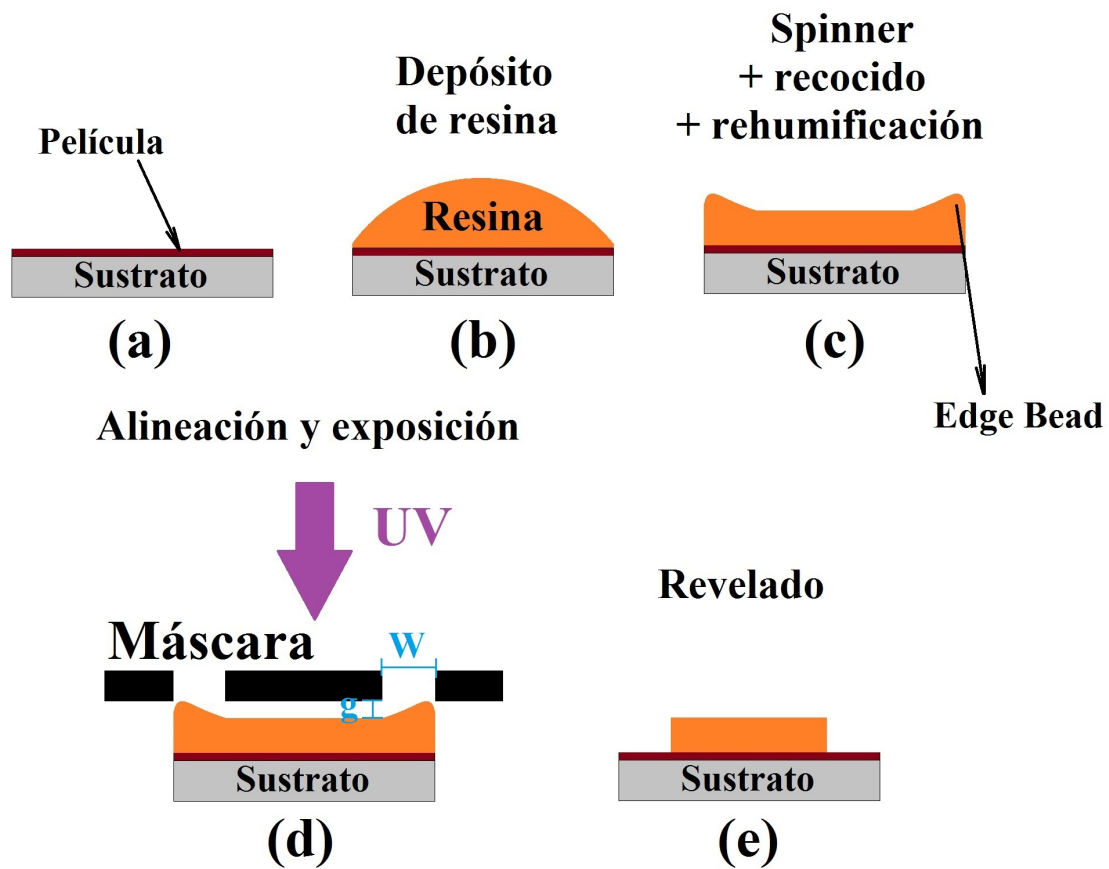


Figura 8.1: Etapas del proceso de litografía óptica utilizando una resina positiva.

8.2. Ataques iónicos inertes y reactivos

8.2.1. Ataque físico con plasma inerte

Una vez revelada la resina, las zonas de la muestra que quedan expuestas son erosionadas mediante ataques físicos, para grabar el motivo o patrón deseado en el material. Estos ataques se pueden realizar con un plasma formado a partir de un gas inerte (*Ion milling* o con un plasma reactivo *Reactive ion etching*).

La técnica de *Ion milling* es un proceso de ataque físico en el que un gas inerte (Argón en este caso) es ionizado por medio de un potencial, formando un plasma. Los iones del plasma se aceleran y colisionan con la muestra, removiendo al material que

se encuentra en su superficie. En la figura 8.2 se muestra un esquema que describe las componentes principales del instrumento. Al aplicar un voltaje de radiofrecuencia (RF) (~ 13 MHz) entre la oblea de Si y el electrodo opuesto, el gas Argón se ioniza y libera electrones que se aceleran debido al campo eléctrico RF. A su vez, estos electrones colisionan con los átomos y moléculas del medio. Si la energía cinética del electrón es mayor a la energía de ionización del átomo o molécula, la misma se ionizará desprendiendo otro electrón. Este proceso se repite, generando una reacción en cadena que da origen al plasma. Los electrones son capaces de seguir la oscilación del campo eléctrico RF debido a que su masa es pequeña. Sin embargo, los iones son ~ 100000 más pesados que los electrones y por ende su movimiento no se ve afectado significativamente por el campo eléctrico RF. El electrodo inferior está conectado a un capacitor de bloqueo que almacena a los electrones y genera un potencial negativo, V_{DC} o *DC Bias*, en este electrodo. El potencial V_{DC} acelera a los iones positivos hacia la muestra, que colisionan con la superficie y remueven al material depositado. El bombardeo continuo de iones hacia la superficie genera una transferencia de energía cinética y de calor hacia la muestra. Por lo tanto, para evitar el calentamiento excesivo, la muestra se pone en contacto con una oblea de Si, que a su vez se refrigera con un flujo continuo de gas Helio. El camino libre medio de los iones es inversamente proporcional a la presión del gas en la cámara. A su vez, la frecuencia de colisiones determina la direccionalidad del haz y por ende la anisotropía en el proceso de comido del material. Para definir correctamente los perfiles de las junturas se requieren ataques anisotrópicos. Teniendo en cuenta estos requerimientos, encendemos el plasma con una presión umbral, que se reduce rápidamente al valor más bajo posible que mantenga el plasma encendido. Es imprescindible calibrar con la mayor precisión posible la tasa de comido de cada material. La ventaja de utilizar un plasma a baja presión es que permite reducir la velocidad de comido y por lo tanto realizar una calibración más precisa. Sin embargo, hemos visto que al bajar la presión la velocidad de erosión cambia significativamente según la posición de la muestra en la oblea, por lo cual, se procuró mantener siempre a las muestras en el centro de la oblea de Si. El plasma arosiona cualquier material depositado sobre la superficie de la muestra, incluida la resina. Se hace notar, sin embargo, que el tiempo requerido para atacar las zonas no protegidas por la resina no alcanza a erosionar

las zonas cubiertas dado el espesor micrométrico de la resina. La calibración de la taza de erosión se hizo mediante perfilometría mecánica.

8.2.2. Ataque físico con plasma reactivo

En los procesos de ataque con plasma reactivo, el mecanismo para el encendido del plasma es muy similar al descrito para el *Ion milling*. La diferencia fundamental es que los iones de los gases que se introducen en la cámara reaccionan químicamente con el material a remover en la muestra. En este caso, se busca remover el SiO_2 depositado por PECVD y usualmente se utilizan mezclas de C_4F_8 y O_2 . Para esto se utilizan una serie de bobinas que generan el plasma por medio de campos magnéticos RF. En consecuencia, la energía del ion y la densidad del plasma se pueden controlar de manera independiente, posibilitando la formación de un plasma de alta densidad, con iones de baja energía y a baja presión. Esto incrementa la selectividad, la relación de aspecto y la velocidad de comido del material. Al igual que para los procesos de *Ion milling*, la calibración de la tasa de comido con el plasma reactivo es crítica para asegurar el correcto funcionamiento de las juntas. En este caso se utilizaron sustratos de Si, sobre los cuales se depositó SiO_2 por PECVD en simultaneo con las muestras. Luego se midió su espesor mediante elipsometría y se verificó el resultado por perfilometría mecánica (α -step) en obleas previamente litografiadas. Tanto los procesos de *Ion milling* como los de ataque reactivo se hicieron en un Plasmalab®80 de *Oxford Instruments*. Si bien la oblea de Si se refrigera constantemente durante el ataque con plasma, se ha observado que durante algunos procesos de comido, la resina se calienta demasiado y se quema, dificultando su remoción posterior. Para evitar este efecto el ataque se realizó en ciclos de dos etapas ataque/refrigeración, donde cada ciclo consta de dos minutos de comido, con plasma encendido y dos minutos de refrigeración, con plasma apagado.

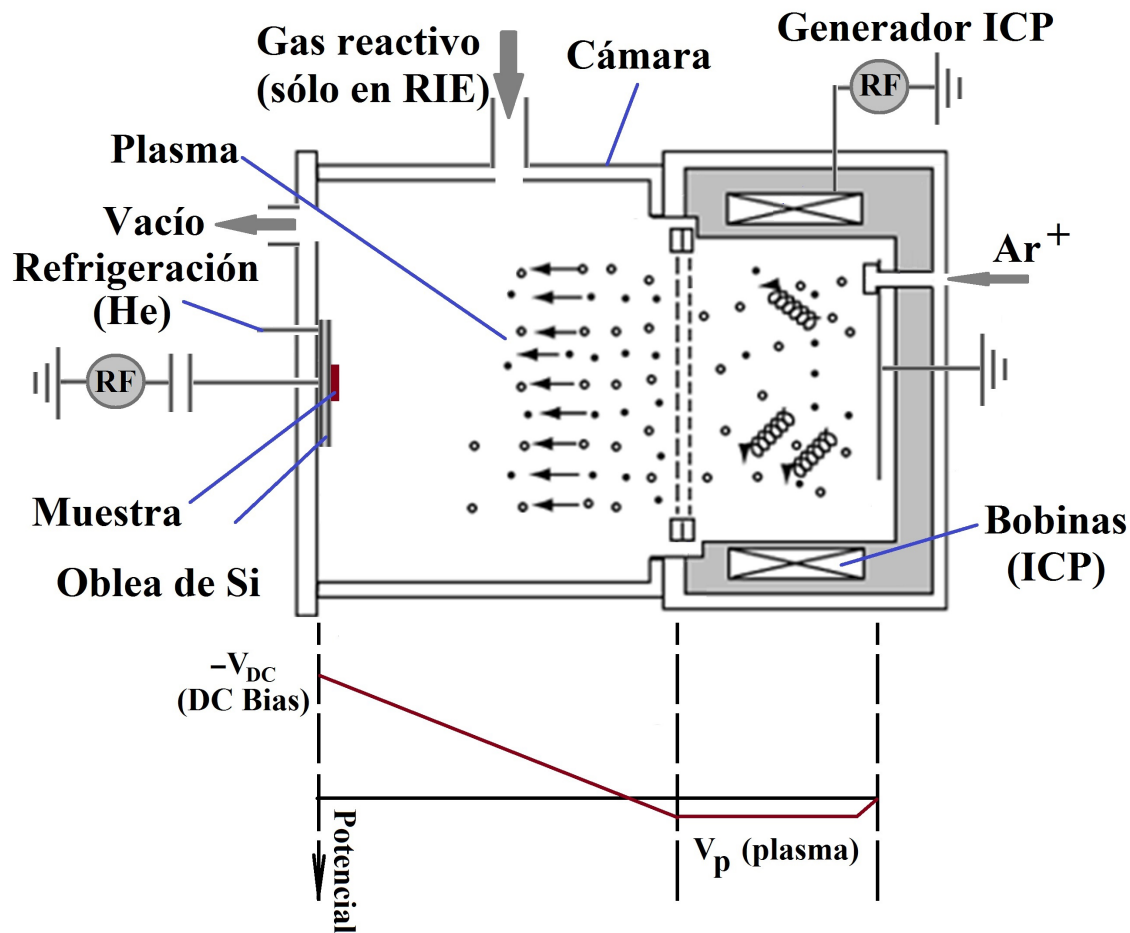


Figura 8.2: Esquema que ilustra el proceso básico de ataque no reactivo (*Ion Milling*) y reactivo (*Reactive ion etching*), donde se indican los componentes principales de la cámara.

A continuación se describen los distintos pasos realizados en los procesos de ataque iónico inerte y reactivo junto a sus principales características.:

Ataque inerte:

1. Atmósfera de Ar. Presión umbral de 40 mTorr y presión de trabajo de 5 mTorr. Flujo de 10 sccm
2. Potencia. RF Forward: 300 W - RF Reflected: 4 W
Capacitor 1: 90 % - Capacitor 2: 63 %

V_{DC} : ~640 V

3. Refrigeración. Flujo de He de 1 sccm (10 Torr)
4. Vel. de comido de las manganitas: 3,2 nm/min
5. Vel. de comido del Au: 6,4 nm/min

Ataque reactivo del SiO_2 :

1. Atmósfera de C_4F_8 (45 sccm) y O_2 (2 sccm). Presión: 7 mTorr
2. Potencia. RF: 200 V - ICP: 2000 W

V_{DC} : 359 V

3. Vel. de comido del SiO_2 : 8,7 nm/seg
4. Vel. de comido del Au: 2,3 nm/seg

8.3. Depósito de películas delgadas por evaporación química y vaporización catódica

8.3.1. Depósito por evaporación química

El proceso de depósito por evaporación química asistido por plasma (PECVD) permite depositar películas delgadas de SiO_2 de espesor controlado. Este material es utilizado como aislante para evitar cortocircuitos entre los contactos y las juntas. En esta técnica, la muestra se expone a un conjunto de precursores volátiles, que reaccionan sobre la superficie del sustrato y depositan el material deseado. Se utiliza un plasma para incrementar la velocidad de la reacción química entre los precursores y hacer depósitos a temperaturas menores a 400 °C. Esto es muy importante para nuestras muestras, ya que las manganitas suelen perder oxígeno al aumentar la temperatura por encima de este valor, modificando sus propiedades magnéticas y de transporte. El depósito de SiO_2 por PECVD fue hecho en un equipo *Advance Vacuum - Vision 310*³.

³El depósito se hizo bajo la supervisión del Ing. Juan Bonaparte, en las facilidades de sala limpia del CAC-CNEA.

A continuación se describe la receta utilizada para el proceso de depósito por PECVD:

1. Atmósfera. Precursor 1: 2 % SiH_4/N_2 , 400 sccm.
Precursor 2: N_2O , 1420 sccm.
Presión: 650 mTorr
2. Temperatura de 150 °C
3. Potencia RF de 30 W
4. Vel. de depósito de SiO_2 : (23 ± 2) nm/min

8.3.2. Depósito por evaporación catódica

La vaporización catódica o *Sputtering* es una técnica de crecimiento de películas delgadas que se utiliza para una amplia variedad de materiales. Aquí nos limitamos a utilizarla para metalizar las superficies de las junturas, con el fin de crear contactos macroscópicos que permitan realizar las mediciones a cuatro puntas. En esta técnica, se aplica un potencial DC o RF entre dos electrodos enfrentados, donde en el cátodo se encuentra el material o blanco que se quiere depositar, mientras que en el ánodo se coloca al sustrato. En la cámara se inyecta gas Ar que se ioniza formando un plasma. Los iones de Ar^+ acelerados hacia el cátodo, colisionando con el blanco y removiendo el material que se deposita sobre el sustrato. Los depósitos de Au y Cr se hicieron con una metalizadora de la serie Q300 de *Quorum Technologies*, utilizando una receta previamente calibrada por el fabricante. Las velocidades de depósito del Au y Cr son, respectivamente, 67 nm/min y 41 nm/min.

8.4. Proceso de microfabricación

Se grabaron MTJ a partir de tricapas magnéticas con barrera aislante de STO , barrera de LMO y con una barrera modificada de $LS_{0,1}MO/STO/LS_{0,1}MO$. La composición es la siguiente:

Barrera de STO :

$STO//LS_{0,33}MO(60\text{ nm})/STO(4\text{ nm})/LS_{0,33}MO(10\text{ nm})$

Barrera de $LS_{0,1}MO/STO/LS_{0,1}MO$:

$STO//LS_{0,33}MO(60\text{ nm})/LS_{0,1}MO(1\text{ nm})/STO(4\text{ nm})/LS_{0,1}MO(1\text{ nm})/LS_{0,33}MO(10\text{ nm})$

Barrera de LMO :

$STO//LS_{0,33}MO(60\text{ nm})/LMO(4\text{ nm})/LS_{0,33}MO(10\text{ nm})$

Donde el $LS_{0,33}MO$ actúa como electrodo inferior y superior. Para estudiar los efectos de las manganitas de bajo dopaje en la magnetoresistencia túnel, elegimos una barrera estandar de STO , otra de LMO y una tercera modificada donde se intercaló, a cada lado del STO capas delgadas de $LS_{0,1}MO$.

Las etapas que se describen a continuación constituyen el proceso que permite fabricar las junturas, desde el grabado de pilares micrométricos hasta el depósito de dos contactos por electrodo a fin de realizar las medidas de transporte eléctrico CPP [24, 116]. La microfabricación consta de cuatro etapas: 1) Grabado de pistas, 2) Grabado de pilares, 3) Aislación de pilares con SiO_2 y generación de huecos para ubicar futuros contactos en electrodos 4) Grabado de contactos de Au/Cr . Para mejorar el contacto eléctrico entre el electrodo superior de $LS_{0,33}MO$ y los contactos de Au/Cr , antes de comenzar con la microfabricación se depositan 45 nm de Au por vaporización catódica sobre la tricapa.

8.4.1. Grabado de pistas

En este paso se forman pistas que posteriormente permitirán contactar al electrodo inferior de $LS_{0,33}MO$. En la figura 8.3(a) se muestra un esquema de la máscara utilizada para el grabado de las mismas. En una muestra de $5 \times 5\text{ mm}$ se graban tres pistas de $\sim 3\text{ mm}$ de largo y $260\text{ }\mu\text{m}$ de ancho. El tamaño de los motivos a definir en este paso es mucho mayor a la resolución alcanzable por la litografía, por lo que se utiliza el modo *Soft contact*. El grabado de las pistas se completa con un ataque iónico inerte, hasta llegar al sustrato de STO . La figura 8.3(b) muestra un esquema en perspectiva de una de las pistas definidas a partir del *Ion milling*. Se verificó mediante perfilometría mecánica que la profundidad de las pistas es mayor al espesor total de la tricapa (figura 8.3(c)).

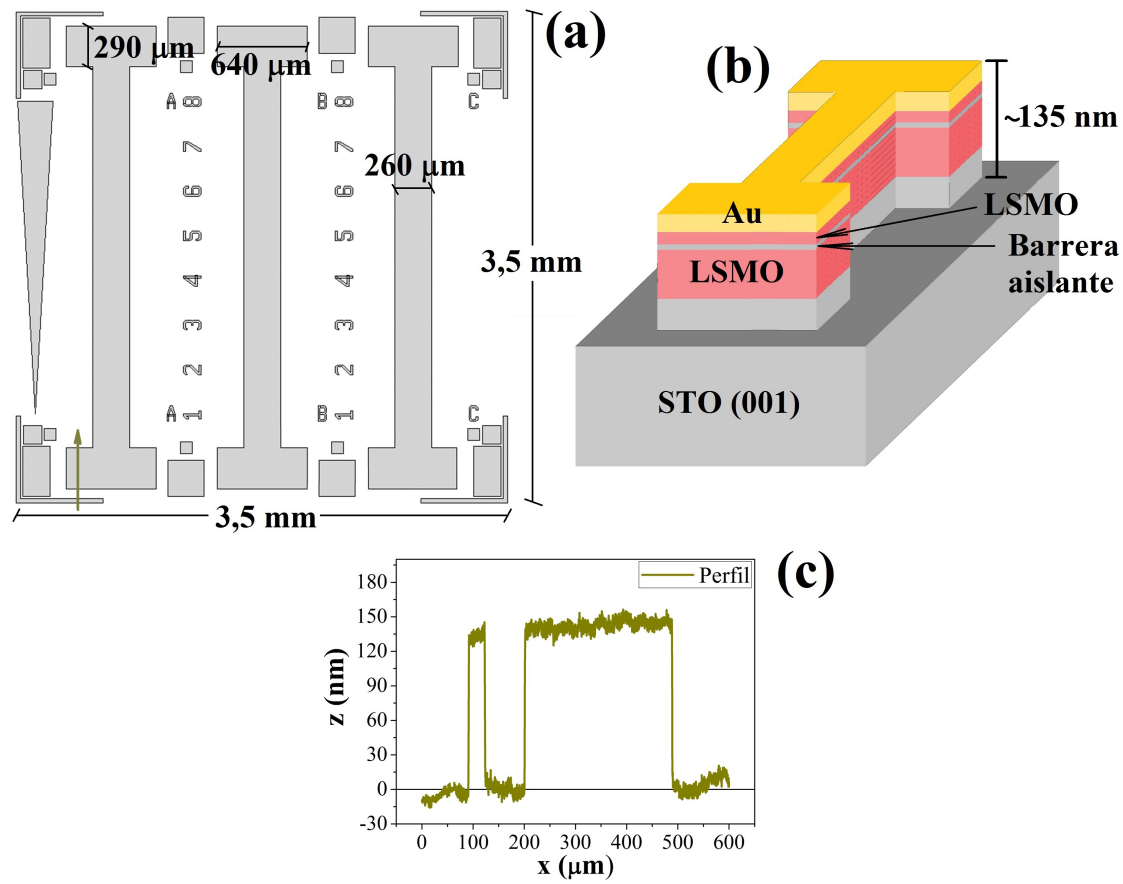


Figura 8.3: (a) Esquema de la máscara utilizada para el grabado de las pistas. (b) Esquema en perspectiva de una de la pistas, fuera de escala, luego del proceso de ataque no reactivo. (c) Perfil tomado con perfilometría mecánica ($\alpha - step$).

8.4.2. Grabado de pilares

En la figura 8.4(a) se puede ver un esquema de la máscara utilizada para grabar los pilares, superpuesta con la máscara del paso anterior, donde se indica la posición de dos pilares, separados 320 μm entre sí.

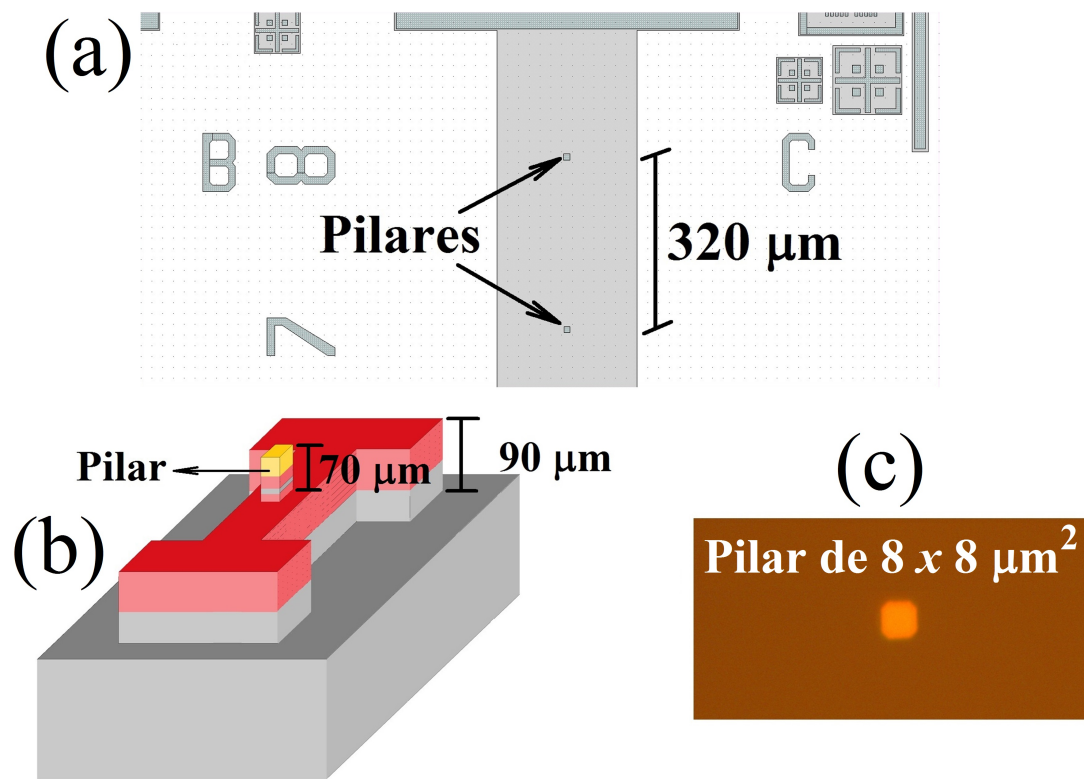


Figura 8.4: (a) Imagen a escala con la posición de dos pilares en una de las pistas. (b) Esquema de la estructura obtenida luego del ataque inerte y la resmosión de la resina. (c) Imagen tomada con microscopio óptico de un pilar de 8 x 8 μm^2 de área.

En cada pista se graban ocho pilares equidistantes de distintos tamaños, de modo que en una muestra de 5x5 mm hay un total de 24 MTJ. En este caso la litografía debe tener la mayor resolución posible, ya que es necesario definir juntas de hasta 3x3 μm^2 de área. Por lo tanto, la exposición para definir los pilares se hace en modo *Hard contact* y previamente se remueve la resina de los bordes de la muestra. Se verificó con perfilometría mecánica que el ataque inerte sea suficiente para definir los pilares hasta llegar al electrodo inferior, pero sin llegar al sustrato. En la figura 8.4(b) se puede ver un esquema en perspectiva de la pista con el pilar y en la figura 8.4(c) se muestra una imagen tomada con microscopio óptico de uno de los pilares. Si bien es posible obtener un cuadrado, los vértices no se llegan a definirse correctamente debido a un efecto de sobre-revelado, producto de la existencia de

una distancia finita entre máscara y resina. Este problema se acentúa a medida que los pilares son más pequeños y en el caso de los pilares de área menor a $4 \times 4 \mu m^2$ resultó difícil definir un pilar.

Antes de continuar con la microfabricación, caracterizamos las propiedades de transporte y magnéticas de los pilares a fin de identificar fenómenos de degradación en las propiedades de las manganitas, producidas por la exposición al plasma de Ar^+ o por efectos de confinamiento lateral. Se midieron las curvas características IV de los pilares en muestras con distintos tipos de barrera, mediante microscopía de fuerza atómica conductora⁴. En la figura 8.4 se muestran dos curvas IV medidas sobre pilares de $12 \times 12 \mu m$, con barrera de STO (a) y con barrera de LMO (b). Los pilares con barrera de STO muestran curvas características típicas del transporte por efecto túnel, sin efectos de histéresis y con una dependencia cúbica entre la corriente y la tensión. Este comportamiento se repite para pilares de otros tamaños en la misma muestra. Por otro lado, los pilares con barrera de LMO muestran una dependencia lineal que marca el comportamiento ohmico de la barrera. Uno de los problemas más recurrentes que explica el comportamiento metálico de las curvas es la presencia de cortocircuitos (*pinholes*) en la barrera. En base a la caracterización realizada en multicapas fabricadas en las mismas condiciones, pudimos verificar la calidad de las interfaces para todas las barreras y por tanto descartamos esta posibilidad. Es probable que el material presente inhomogeneidades en su composición, como por ejemplo vacancias catiónicas que vuelvan al material conductor.

⁴Las medidas fueron hechas en el Centro Atómico Bariloche, bajo la supervisión del Dr. Martín Sirena.

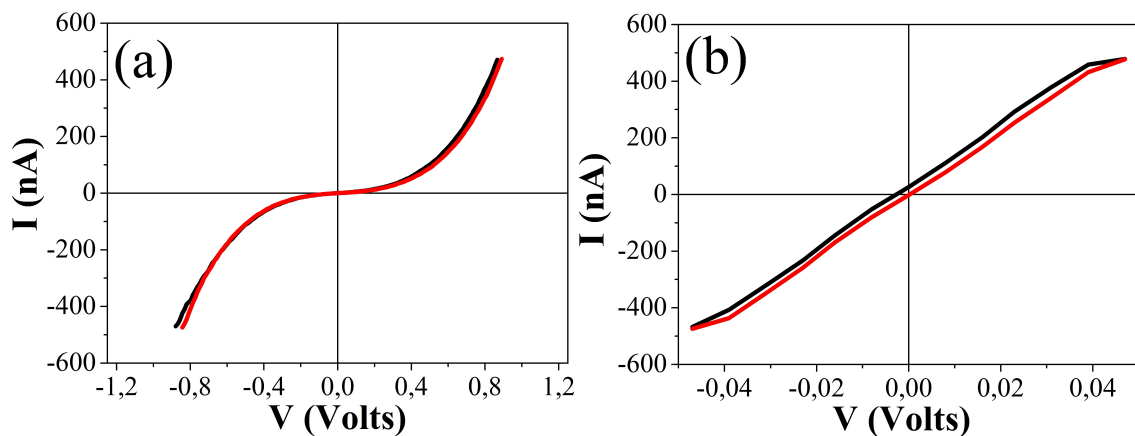


Figura 8.5: Curvas características IV obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica conductora en pilares de $12 \times 12 \mu\text{m}$, con barrera de (a) STO y (b) LMO . Las curvas negra y roja refieren al barrido en corriente ascendente y descendente respectivamente.

Con respecto a la caracterización magnética, se busca comparar las propiedades magnéticas de las películas delgadas y de los pilares de tamaño micrométrico, a fin de identificar posibles efectos de degradación debido al proceso de microfabricación. En el apéndice 8.6 se puede ver el detalle de este análisis, que muestra un cambio en la anisotropía magnética y una degradación del magnetismo en los pilares, en comparación con la películas delgadas sin microfabricar. Esto indica que la microfabricación es un factor importante a tener en cuenta a la hora de estudiar el magnetotransporte de las MTJ.

8.4.3. Aislación con SiO_2 y generación de huecos para descubrir electrodos

El siguiente paso consiste en depositar por PECVD el SiO_2 , cuya función es aislar eléctricamente las pistas que sirven como electrodo inferior de los electrodos superiores.

Se deposita el espesor suficiente para cubrir la muestra, hasta llegar como mínimo al electrodo superior de $\text{LS}_{0,33}\text{MO}$. Luego del depósito se hace una litografía que deje al descubierto únicamente los dos extremos de cada pista y los lugares donde

se encuentran los pilares. La máscara de esta etapa fue diseñada de manera tal que la superficie del pilar que quede al descubierto sea menor al tamaño del pilar. Este requerimiento es fundamental para evitar cortocircuitos posteriores. En el cuadro 8.1 se muestran las dimensiones de los pilares y de los huecos para cada una de las 24 MTJ que entran en una muestra de $5 \times 5 \text{ mm}^2$. La figura 8.6(e) muestra un esquema en perspectiva de una de las pistas, sobre la cual se ha depositado el SiO_2 y se han hecho los huecos en el aislante para contactar a los electrodos superiores e inferiores. Asimismo, la figura 8.6(b) muestra una imagen tomada por microscopía óptica de un pilar de $9 \times 9 \text{ }\mu\text{m}^2$ sobre el cual ya se depositó el SiO_2 y se hizo el hueco correspondiente por medio del ataque con plasma reactivo. El sobrevelado afecta tanto al pilar como al hueco, de modo que en realidad las dimensiones de los pilares son levemente menores a las nominales ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}^2$ por defecto) y las dimensiones de los huecos son mayores a las nominales ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}^2$ por exceso). El sobrevelado representa un problema crítico para las junturas mas pequeñas que requieren una excelente alineación para hacer coincidir pilares y huecos.

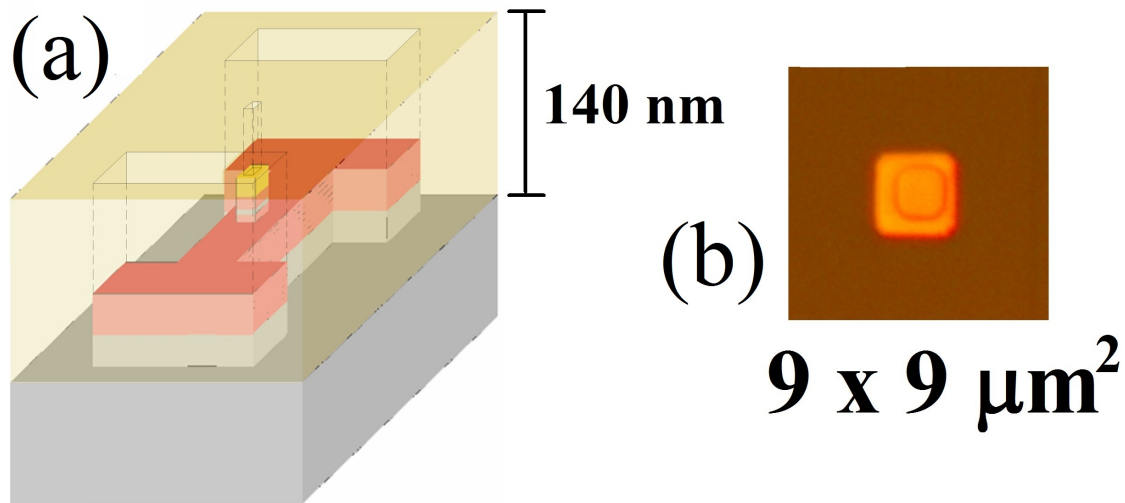


Figura 8.6: (a) Esquema en perspectiva de la estructura al finalizar esta etapa. (b) Imagen tomada con microscopio óptico de una juntura de $9 \times 9 \text{ }\mu\text{m}^2$, con el hueco correspondiente.

Con respecto al ataque con plasma reactivo, hay que tener en cuenta que a pesar

Pilar/Pista	Dim. de huecos (μm^2)			Dim. de pilares (μm^2)		
	A	B	C	A	B	C
8	5x5	5x10	6x6	10x10	10x20	12x12
7	5x5	5x9	6x6	9x9	9x18	11x11
6	4x4	4x8	5x5	8x8	8x16	10x10
5	4x4	4x7	5x5	7x7	7x14	9x9
4	3x3	3x6	4x4	6x6	6x12	8x8
3	3x3	3x5	4x4	5x5	5x10	7x7
2	2x2	2x4	3x3	4x4	4x8	6x6
1	1x1	1x3	3x3	3x3	3x6	5x5

Cuadro 8.1: Dimensiones de los 24 pilares y huecos que se pueden fabricar con la máscara diseñada en una muestra de $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

de la selectividad del ataque al SiO_2 , el plasma también remueve al Au del electrodo superior. La presencia de esta capa de Au de 45 nm permite ajustar el tiempo de comido a fin de remover el SiO_2 y parte del Au . De este modo podemos asegurarnos que hemos alcanzado efectivamente al electrodo superior de Au y al mismo tiempo mantenemos intacta a la tricapa.

8.4.4. Grabado de contactos por *lift off*

La última etapa del proceso consiste en metalizar los electrodos superior e inferior para poder contactar la juntura mediante la técnica de *wire Bonding*. Para ello se utiliza la máscara que se muestra en la figura 8.7(a), que sólo deja al descubierto los extremos de las pistas para contactar al electrodo inferior y una región de $\sim 700 \times 270 \mu m^2$ sobre cada juntura para contactar al electrodo superior. Luego de la litografía se depositan 10 nm de Cr + 100 nm de Au por vaporización catódica. El Cr mejora la adherencia entre el Au y el SiO_2 y evita que la capa de Au se desprenda de la superficie al soldar los contactos con el *Wire Bonding*. Luego del depósito se sumerge la muestra en acetona hasta remover la resina junto con el Cr/Au depositado sobre ella. A este proceso se lo conoce como *lift off*. Las figuras 8.7(b) y (c) muestran imágenes de una MTJ de tamaño nominal $12 \times 12 \mu m^2$ terminada, donde se indican la pista y el electrodo superior de Au .

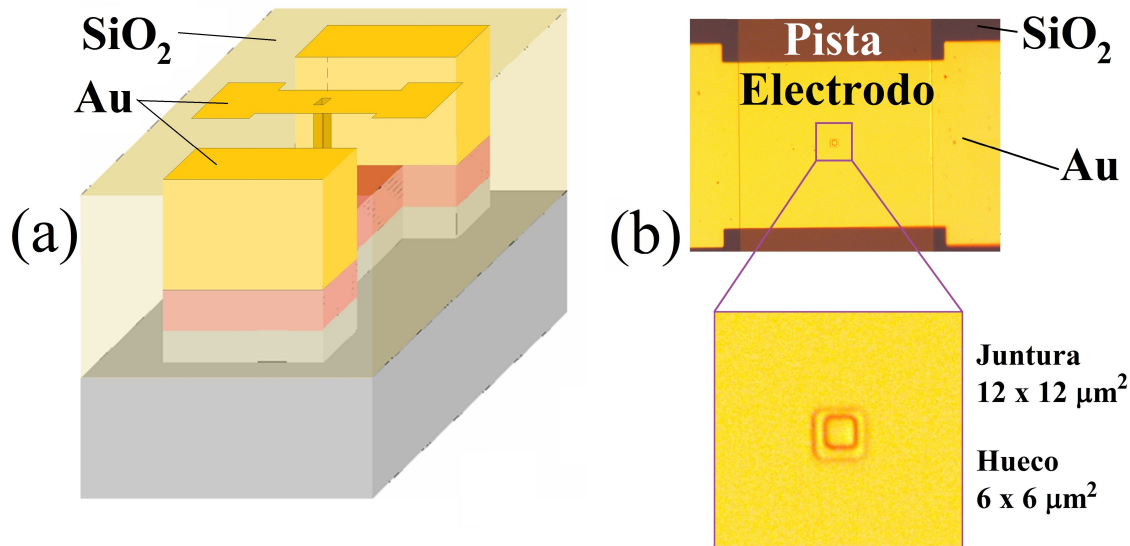


Figura 8.7: (a) Esquema en perspectiva del dispositivo terminado. (b) y (c) Imágenes de una MTJ terminada.

8.5. Medición a cuatro puntas

Antes de contactar las junturas al portamuestras, los cuatro contactos del portamuestras se cortocircuitaron intencionalmente entre sí para evitar descargas estáticas que pudieran quemar las junturas. Se utilizó la técnica de *wedge bonding* con hilo de aluminio para contactar los dispositivos al portamuestras, como se muestra en la figura 8.8. Para cada contacto se hicieron dos soldaduras a fin de disminuir la probabilidad de que se abra el circuito durante la medición. Finalmente se midieron curvas IV y $RvsH$ a cuatro puntas con una fuente de corriente Keithley 236 y un nanovoltímetro Keithley 2182. El criostato permite realizar medidas desde temperatura ambiente hasta 10 K y cuenta con un imán que genera campos magnéticos de hasta 1 T.

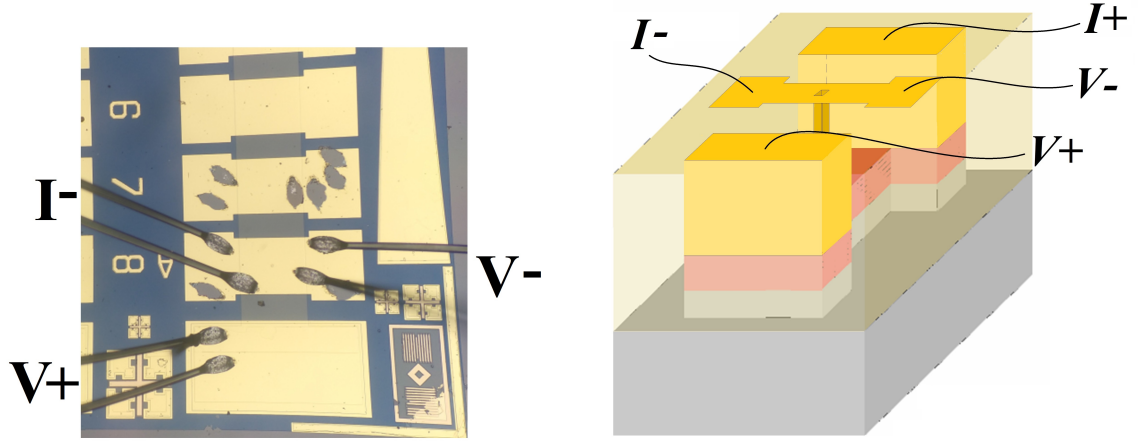


Figura 8.8: (izq.) Imagen tomada con microscopio óptico de los contactos $I-$, $V-$ y $V+$. (der.) Esquema de medición de la juntura.

8.6. Efectos de la microfabricación en el magnetismo de las MTJ

Para estudiar los posibles efectos que la microfabricación pueda tener en las propiedades magnéticas de los pilares, se diseñó una máscara que consta de un arreglo de discos de $10\ \mu\text{m}$ de diámetro equidistantes entre sí, formando un arreglo tipo “panal de abejas”. En una muestra de $5 \times 5\ \text{mm}^2$ hay lugar para ~ 25000 discos (el número final depende de los efectos de borde en la litografía) con una separación de $24\ \mu\text{m}$ entre ellos. Esta separación es suficiente para que el acoplamiento dipolar magnético entre los discos (suponiendo una $M_s = 1000\ \text{emu}/\text{cm}^3$) sea menor a 0,1 Gauss. La idea es caracterizar el magnetismo de la película, luego de grabar sobre esta misma muestra el arreglo de pilares (litografía + *Ion milling*) y por último repetir las medidas de magnetización en la muestra con los pilares. Esta caracterización se hizo en las multicapas de composición $[LS_{0,33}MO(t_1)/Barrera(t_2)] \times 4$, donde $t_1 = 10\ \text{nm}$ y $t_2 = 4\ \text{nm}$. La barrera puede ser de LS_xMO , $x = 0$ ($M - LMO$) o $x = 0,1$ ($M - LS_{0,1}MO$) o bien de STO ($M - STO$). Las multicapas fueron crecidas en las mismas condiciones que las tricapas. En la figura 8.9 se muestra una imagen tomada por microscopía óptica del arreglo de discos de $10\ \mu\text{m}$ de diámetro, luego del

ataque no reactivo y la remoción de la resina. En base al perfil de alturas tomado mediante perfilometría mecánica sobre la línea blanca que se indica en la imagen de la figura 8.9, observamos que la relación de aspecto entre la altura (~ 130 nm) y el ancho de los discos es muy buena y evidencia un comido anisotrópico con discos bien definidos (figura 8.9).

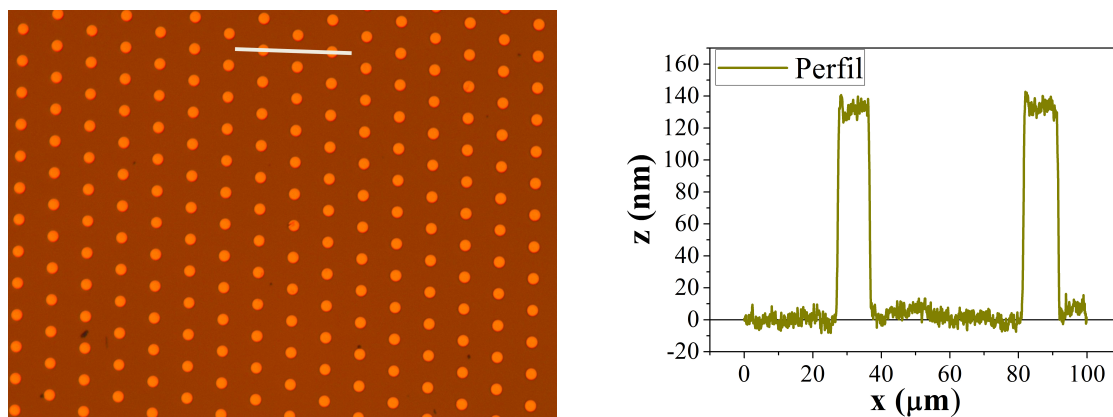


Figura 8.9: (Izq.) Imagen tomada con microscopía óptica de una región de la muestra $M - STO$, luego del grabado del arreglo de discos de $10 \mu m$ de diámetro. La línea blanca denota el lugar en el cual se realizó el barrido con el perfilómetro para determinar la altura de los discos y verificar la relación de aspecto. (Der.) Perfil de altura de dos discos medidos con perfilometría mecánica que denota la excelente relación de aspecto de los discos luego del ataque anisotrópico con plasma de Ar^+ .

En la figura 8.10 se comparan las curvas de histéresis obtenidas a 50 K de las multicapas, antes y después del grabado de los discos. En todos los casos el campo magnético se orienta en el plano de las muestras. Es notoria la modificación de las curvas de histéresis de los discos, que da cuenta del cambio en la anisotropía magnética por efectos de forma y confinamiento lateral. Si bien las MTJ se hacen a partir de pilares de forma cuadrada o rectangular, cuando los pilares son muy pequeños los efectos de sobrevelado muestran que los vértices del cuadrado no están bien definidos y el pilar llega a tener una forma redondeada. Por lo tanto, asumimos que estos resultados reproducen el comportamiento de los pilares en las MTJ y deben tenerse en cuenta al estudiar las propiedades de magnetotransporte.

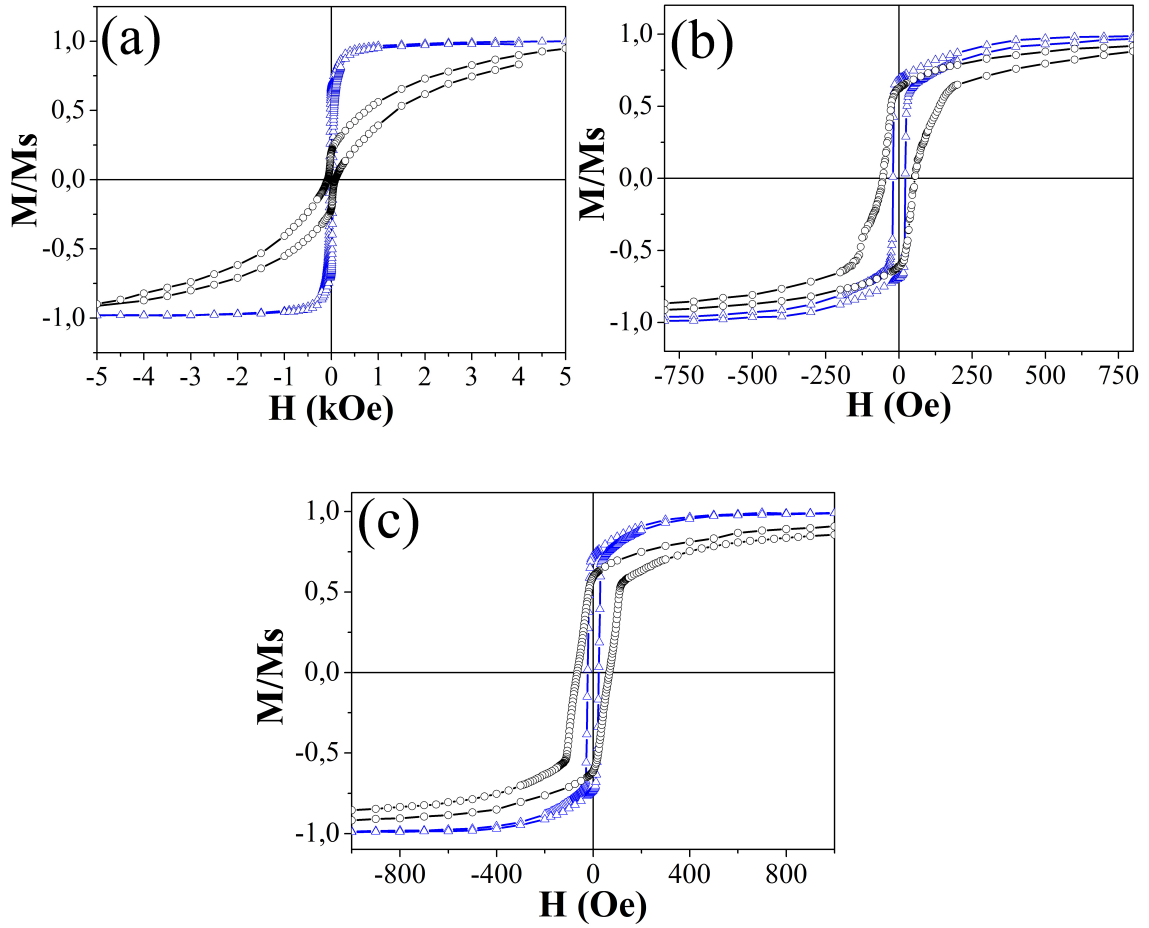


Figura 8.10: Curvas de histéresis medidas a 50 K de las multicapas (a) $M-STO$, (b) $M-LMO$ y (c) $M-LS_{0.1}MO$ antes (Δ) y después ($\circ$) del grabado de los discos. El campo está orientado en el plano de las muestras.

El cambio en la anisotropía viene acompañado de una degradación en las propiedades magnéticas, que se pone de manifiesto en la fuerte disminución de la temperatura de Curie (figura 8.11). Esto implica que la depreciación de las propiedades de magnetotransporte que se muestran en el capítulo 9 no sólo se deben a efectos de interfaces sino también a la degradación magnética producida por efectos de fabricación.

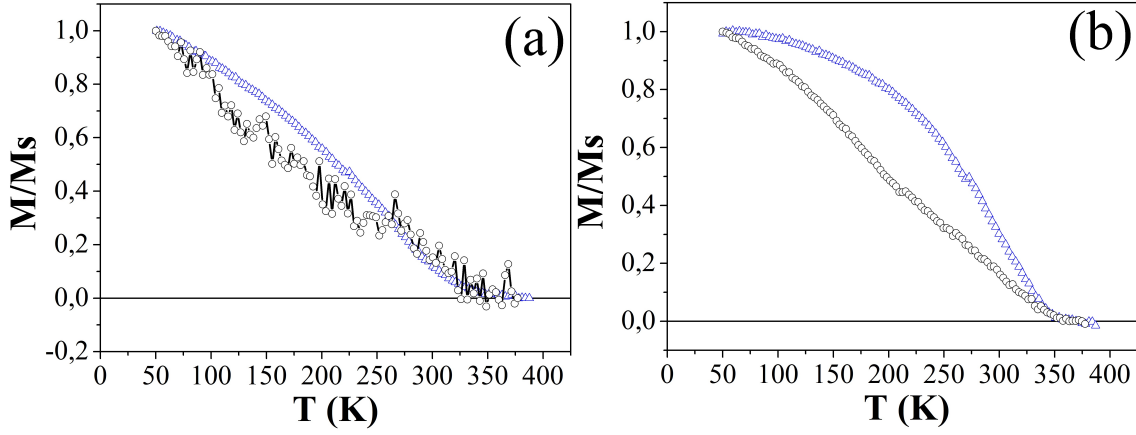


Figura 8.11: M/M_s vs T para las muestras (a) $M - STO$ y (b) $M - LS_{0,1}MO$, antes ($\triangle$) y después ($\circ$) del grabado de los discos.

8.7. Transporte eléctrico del $LS_{0,33}MO$ en las MTJ

En paralelo con la caracterización de las junturas, se determinaron las propiedades de magnetotransporte de las pistas de $LS_{0,33}MO$ utilizadas como electrodo inferior. En la figura ??(a) vemos que la curva característica del electrodo inferior a bajas temperaturas sigue un comportamiento ohmico y su conductancia es mucho mayor a la de la juntura. Por otro lado, en la figura ??(b) comparamos la variación con la temperatura de la resistencia eléctrica de la juntura y la del electrodo inferior. Si bien la resistencia del $LS_{0,33}MO$ muestra un comportamiento metálico en todo el rango de temperatura ($dR/dT > 0$), a altas temperaturas la resistencia del electrodo supera a la de la juntura, lo cual puede impedir resolver variaciones en la resistencia de las MTJ ante la aplicación de campos magnéticos.

La resistencia eléctrica de las manganitas (como así también de otros materiales magnéticos) depende del estado magnético del material, que puede controlarse mediante un campo magnético. Si la magnetización del material se orienta en la dirección de la corriente aplicada, se espera que la resistencia eléctrica sea mas pequeña que en el caso en que la magnetización neta del material es nula. A este fenómeno se lo conoce como magnetoesistencia anisotrópica (AMR) y es un efecto que está presente en las medidas de magneto-transporte en MTJ. En todos los ciclos de R vs H el

campo magnético es paralelo a las pistas de $LS_{0,33}MO$, de modo que cualquier variación en la resistencia eléctrica de las junturas debida a modificaciones en el campo aplicado incluye también una contribución debida a la AMR del $LS_{0,33}MO$. En la figura ??(c) mostramos un ciclo de R vs H para el electrodo inferior, donde se puede ver que las variaciones en la resistencia son de $\sim 40 \Omega$, muchos menores a las que se observan para las MTJ ($\sim 0,5 M\Omega$).

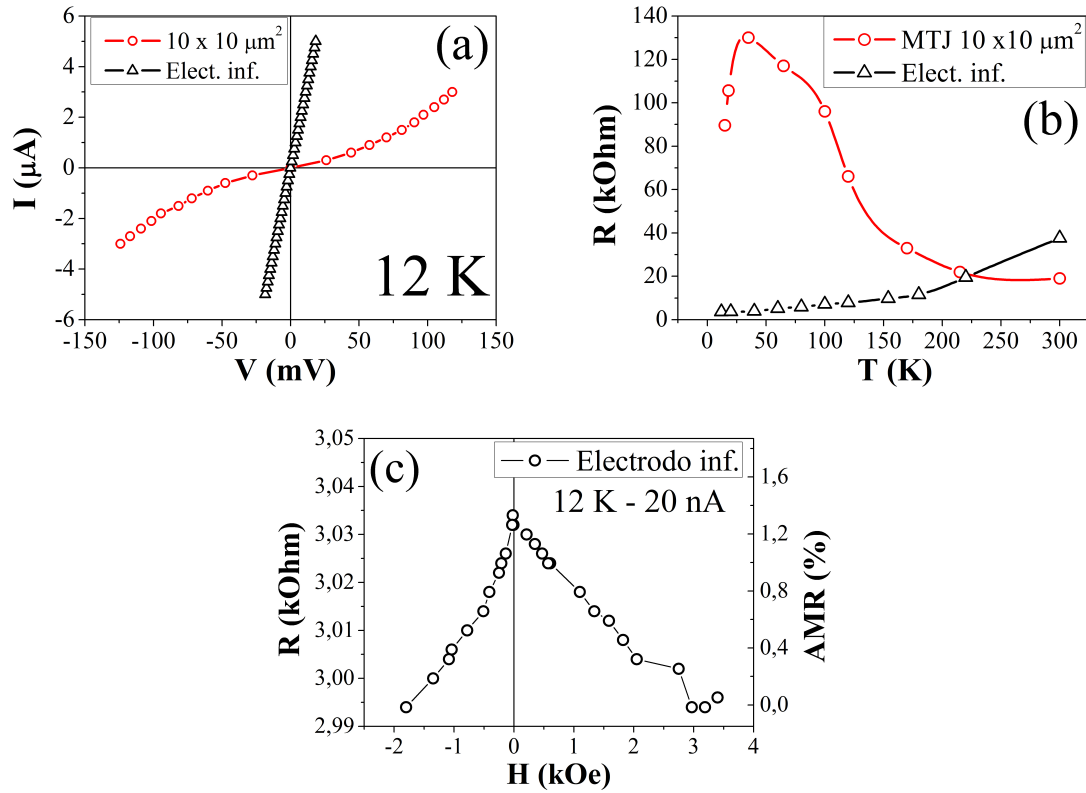


Figura 8.12: (a) Curvas características I vs V de una de las junturas y del electrodo inferior de $LS_{0,33}MO$ medidas a 12 K. (b) Dependencia de la resistencia con la temperatura de una delas junturas y del electrodo inferior. (c) Magnetoresistencia anisotrópica (AMR) del electrodo inferior de $LS_{0,33}MO$ a 12 K.

Capítulo 9

Junturas túnel magnéticas a base de manganitas

Este capítulo consta de dos partes. En la primera se analizan mediante medidas de C-AFM las propiedades de transporte de la manganita de bajo dopaje $LS_{0,04}MO$ para ser utilizada como barrera túnel o intercapa en junturas túnel magnéticas (MTJ). En la segunda parte se estudia el fenómeno de magnetoresistencia túnel (TMR) en MTJ fabricadas a partir de manganitas, utilizando barreras aislantes convencionales de STO y barreras modificadas de $LS_xMO/STO/LS_xMO$.

9.1. Transporte túnel en barreras de LS_xMO

La comprensión de las propiedades físicas inherentes a las junturas túnel magnéticas requiere de un estudio exhaustivo sobre la naturaleza del transporte eléctrico en la interfaz entre el electrodo y la barrera aislante, como así también de las propiedades de transporte intrínsecas a la barrera. Entre otros aspectos, en la conductancia a través de la barrera túnel tanto la altura de barrera ϕ como la longitud de atenuación de la onda evanescente λ juegan un rol fundamental. Además, la funcionalidad de estos dispositivos espintrónicos depende fuertemente de la compatibilidad estructural entre el electrodo y la barrera, de la simetría de la función de onda electrónica a ambos lados de la interfaz y del espesor de la barrera [29, 222]. En el capítulo 4 hemos visto que las películas delgadas de manganitas con bajo dopaje de Sr presentan

características aislantes en un amplio rango de temperaturas. A su vez, la manganita $LS_{0,33}MO$ conserva sus propiedades metálicas y magnéticas, incluso a temperaturas mayores a 300 K. Si además consideramos la compatibilidad química y estructural entre ambos materiales, el sistema $LS_{0,33}MO/LS_{0,04}MO$ resulta atractivo para su implementación en dispositivos espintrónicos. Por este motivo, nos propusimos estudiar la conductancia túnel a través de una manganita de espesor nanométrico y de composición nominal $LS_{0,04}MO$.

En el capítulo 1 hemos visto que el potencial ϕ se puede calcular a partir de las curvas características de corriente-voltaje $I(V)$ de la juntura. Sin embargo, las curvas $I(V)$ muestran el valor medio de la respuesta sobre el área de la juntura y no tienen en cuenta variaciones locales en la conductancia a través de la barrera. En la práctica, tanto la calidad de las interfaces como las de la barrera aislante pueden verse afectadas por inhomogeneidades químicas, efectos de interdifusión o por la morfología de la superficie, determinada entre otros parámetros por la rugosidad. Teniendo en cuenta que la corriente túnel depende exponencialmente del espesor de la barrera, es esperable que variaciones locales en la conductancia de la barrera introduzcan errores en la determinación de ϕ [86]. En este sentido, la caracterización de las propiedades de transporte de la barrera mediante microscopía de fuerza atómica conductora (C-AFM) resulta una herramienta fundamental para determinar los parámetros característicos de la conductancia tunel [16, 60]. Las imágenes de C-AFM permiten obtener en paralelo el mapa de conductividad sobre la superficie de la muestra y la topografía de la misma. Las mediciones de C-AFM se realizaron sobre bicapas de composición $STO//LS_{0,33}MO$ (60 nm)/ $LS_{0,04}MO$ (t) donde $t = 2, 3$ y 4 nm¹. La figura 9.1 muestra mapas de conductividad de dos de las muestras estudiadas. La caracterización estructural y magnética del sistema se hizo sobre muestras de referencia de $LS_{0,33}MO$ y $LS_{0,04}MO$, crecidas en las mismas condiciones que las bicapas. Las imágenes de topografía muestran que las superficies son extremadamente planas, con una rugosidad del orden 1 Å.

¹Las medias de C-AFM se realizaron en el Centro Atómico Bariloche, bajo la supervisión del Dr. M. Sirena.

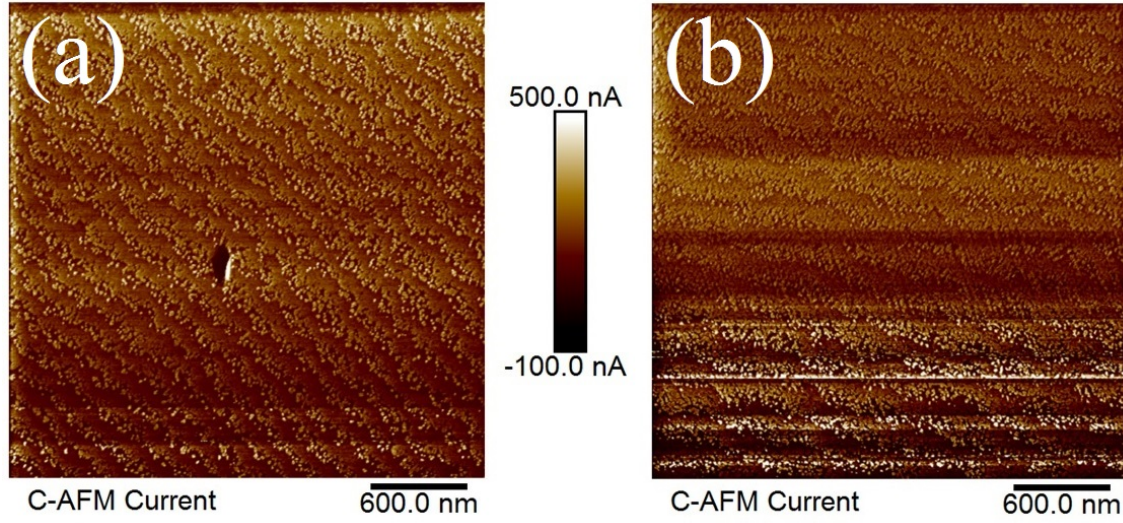


Figura 9.1: Mapas de conductividad C-AFM de $3 \mu m \times 3 \mu m$ medidos con una tensión de polarización de 1,25 V en las bicapas $LS_{0,33}MO/LS_{0,04}MO$ con (a) $t = 4$ nm y (b) $t = 2$ nm.

Los mapas de conductividad mostrados reproducen la estructura de terrazas que presentan las imágenes de topografía, en particular para la bicapa con $t = 4$ nm. El ancho de las terrazas es de 100 nm a 150 nm y la densidad de defectos² es menor a $5 \cdot 10^{-4} \text{ def}/m^2$. Esta característica es de gran importancia para el desarrollo de MTJ, ya que los defectos a través de la barrera pueden generar cortocircuitos entre los electrodos. Además, una baja densidad de defectos permite fabricar dispositivos de mayor área, con lo cual se reduce la resistencia eléctrica del dispositivo y por tanto el ruido. Además de los mapas de conductividad se midieron curva $I(V)$ en distintas zonas de la muestra. En la figura 9.2 se muestran las curvas $I(V)$ obtenidas por C-AFM para bicapas con distintos espesores t de barrera. La corriente a través de la barrera aislante presenta un comportamiento no lineal y simétrico, en el que la conductancia disminuye a medida que aumenta el espesor de la barrera.

²La densidad de defectos se calcula a partir del cociente entre el área total de la imagen de topografía y el área total de los defectos. Se consideran defectos a toda porción de la superficie cuya altura con respecto a la altura media sea mayor al espesor nominal de la barrera.

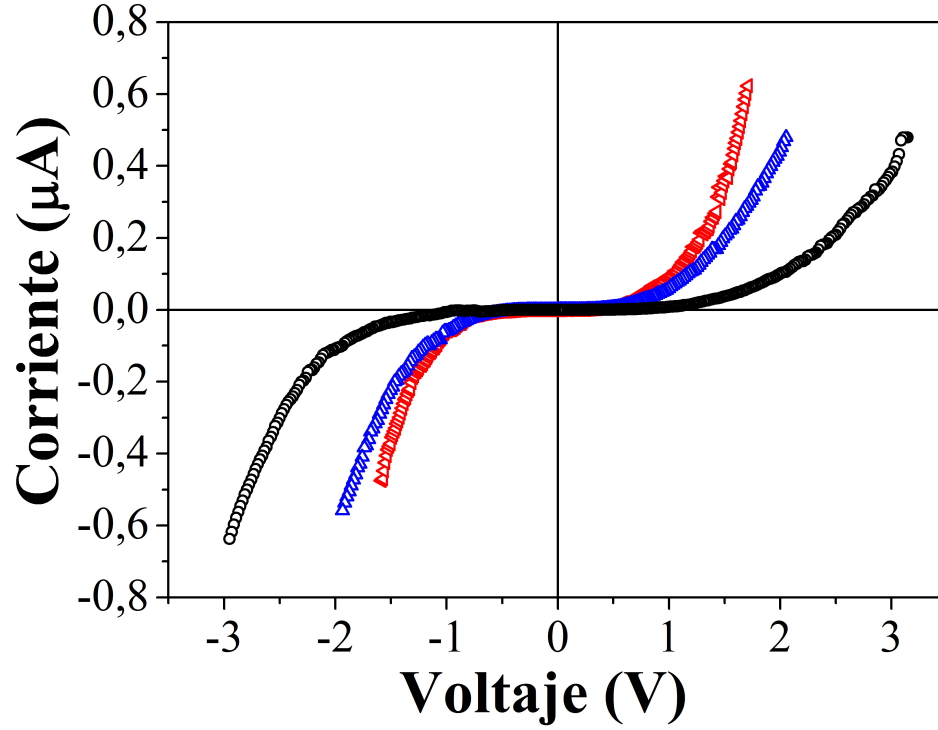


Figura 9.2: Curvas $I(V)$ de las bicapas $STO//LS_{0,33}MO$ (60 nm)/ $LS_{0,04}MO$ (t) con (○) $t = 4$ nm, (△) $t = 3$ nm y (◁) $t = 2$ nm medidas por C-AFM.

En la figura 9.3 se muestra el cuadrante $V > 0$ de las curvas $I(V)$ y el ajuste realizado de acuerdo al modelo de Brinkman. En los tres casos se aprecia que el modelo solo describe los datos para tensiones mayores 0,6 V, mientras que para valores menores aparecen desviaciones. Para mejorar esta descripción, Sirena y colaboradores [168] propusieron un modelo fenomenológico que describe de manera precisa los resultados experimentales en un rango de tensiones más amplio. Se puede ver de la figura 9.3 que:

$$\ln(I(V, t)) = A_0(t) + \alpha(t) \ln(V) \quad (9.1)$$

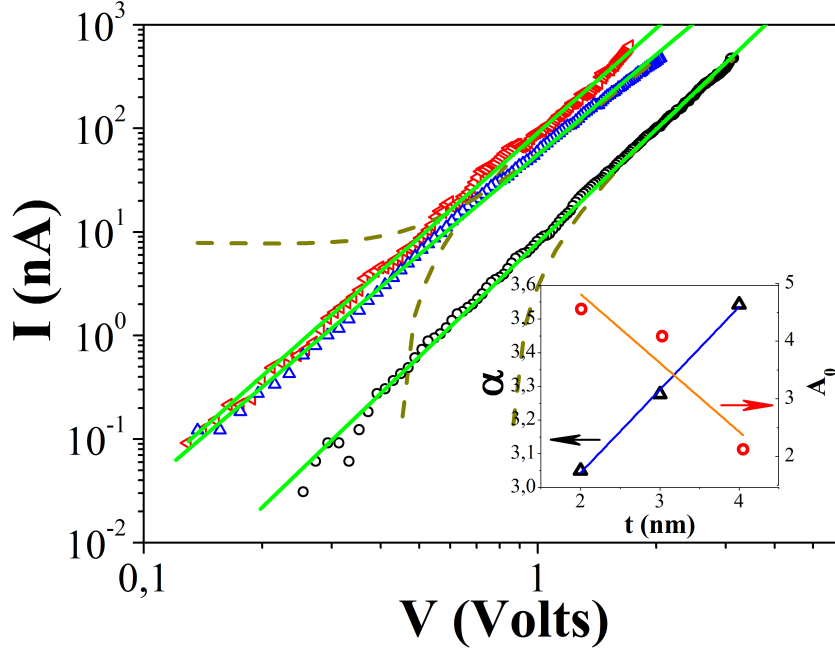


Figura 9.3: Detalle curvas $I(V)$ de las bicapas con (○) $t = 4$ nm, (△) $t = 3$ nm y (◁) $t = 2$ nm medidas por C-AFM. Los ajustes fueron realizados según los modelos de (---) Brinkman y (—) M. Sirena [168] respectivamente. Inset: parámetros (△) α_0 y (○) A_0 calculados a partir del modelo de M. Sirena.

En la figura 9.3 se puede ver que los parámetros α y A_0 , calculados a partir de los ajustes, dependen linealmente del espesor de la barrera. A partir de estos resultados, la ecuación 9.1 se puede expresar como:

$$\ln(I(V, t)) = (a_0 + a't) + (\alpha_0 + \alpha't)\ln(V) \quad (9.2)$$

$$I = e^{a_0} V^{\alpha_0} \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (9.3)$$

donde

$$\lambda = \frac{1}{\alpha' \frac{|a'|}{\alpha} - \ln(V)} \quad (9.4)$$

siendo λ la longitud de atenuación de la onda evanescente en la barrera y $a_0 =$

$A_0(t = 0)$, $\alpha_0 = \alpha(t = 0)$, $a' = \frac{\partial A_0}{\partial t}$ y $\alpha' = \frac{\partial \alpha}{\partial t}$. Para tensiones lo suficientemente bajas, $\ln(V) \ll |a'|/(\alpha')$, se puede considerar que la longitud de atenuación no varía significativamente con la tensión. En nuestro caso, $|a'|/(\alpha') \sim 5$, lo que implica una variación de λ con la tensión del 10 % aproximadamente según este modelo.

En la figura 9.4 se pueden ver histogramas normalizados que muestran la distribución de la corriente a través de la barrera, obtenidos a partir del barrido de la punta en el área de estudio con una tensión de 1,25 Volts. Esta distribución es de tipo log-normal y se debe a la presencia de fluctuaciones espaciales en el espesor de la barrera como así también a variaciones locales en el potencial efectivo de la misma.

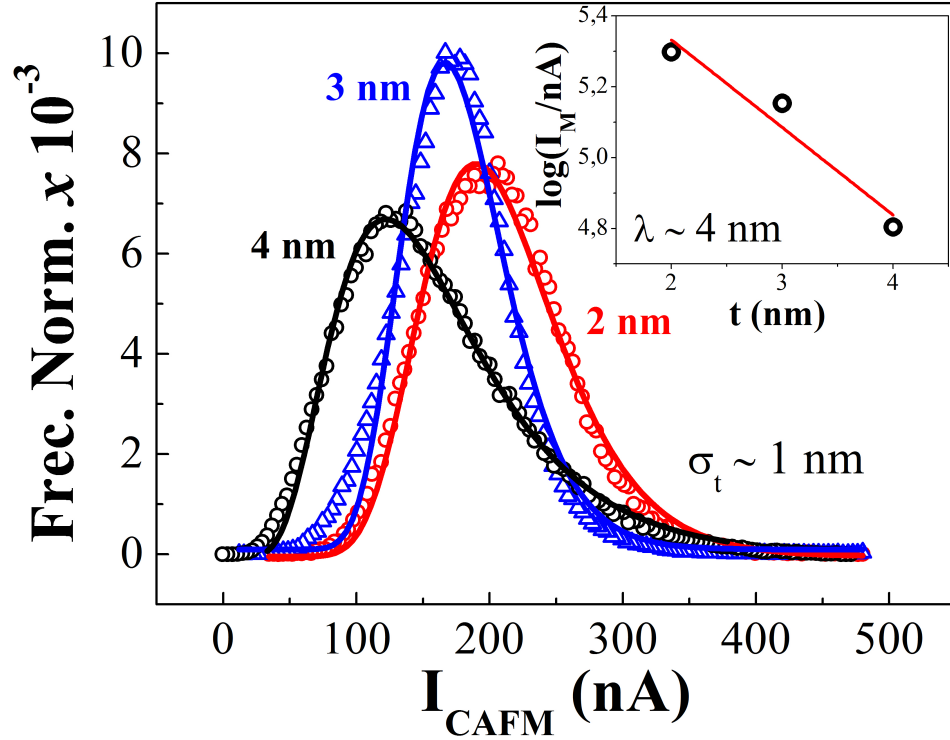


Figura 9.4: Distribución de corriente normalizada según la ecuación 9.5 de las bicapas con (○) $t = 4$ nm, (△) $t = 3$ nm y (◁) $t = 2$ nm, con una tensión aplicada de 1,25 V. El inset muestra la corriente media en función del espesor de la barrera.

La distribución se desplaza hacia la izquierda al aumentar el espesor de la barrera y por lo tanto el valor medio de la corriente disminuye levemente al aumentar

el espesor de la misma. Asumiendo que la distribución de corriente proviene principalmente de fluctuaciones en el espesor de la barrera dadas por la rugosidad σ_t , la distribución log-normal es [41, 86, 169]:

$$P_t(I) = \frac{1}{\beta\sqrt{2\pi}} \frac{1}{I} e^{-\frac{1}{2\beta^2} \left[\ln\left(\frac{I}{I_m}\right) \right]^2} \quad \text{donde} \quad \int_0^\infty P_t(I) dI = 1 \quad (9.5)$$

donde I_m es el valor medio para la corriente y β es la desviación estandar, que se relaciona con la longitud de atenuación λ y la rugosidad, $\beta = \sigma_t/\lambda$. En la figura 9.4 se puede ver que los ajustes mediante la distribución log-normal coinciden con los datos experimentales. A su vez, el inset de la figura muestra la dependencia entre I_m y el espesor de la barrera. A partir de este gráfico y de la ecuación 9.3 se puede estimar la longitud de atenuación $\lambda \sim 4$ nm. Si suponemos que la tensión aplicada en las medidas de C-AFM es mayor el potencial efectivo de la barrera ϕ/e el transporte túnel ocurre en el régimen de Fowler-Nordheim [167]. La energía de barrera se calcula en este régimen suponiendo un potencial de forma rectangular, mediante la expresión [166, 167]:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{8\pi\sqrt{m^*}}{3\hbar e V} \phi^{3/2} \quad (9.6)$$

donde m^* es la masa efectiva de los portadores de carga. A partir de esta expresión se obtiene una energía de barrera de $\phi \simeq 0,14$ eV. El valor de ϕ calculado para la barrera de $LS_{0,04}MO$ es menor al reportado para el STO ($\phi_{STO} \sim 0,6$ eV) [168], lo que significa que las barreras de $LS_{0,04}MO$ presentan una conductancia mayor al STO . Asumiendo que las fluctuaciones en la corriente provienen de una distribución de espesores de la barrera se puede calcular la rugosidad σ_t a partir de λ y β , siendo $\sigma_t \sim 1$ nm. Este valor es un orden de magnitud mayor a la rugosidad medida en estas muestras y generalmente σ_t es del orden de la rugosidad o menor. Esto sugiere que el origen de la distribución de corriente no es únicamente la rugosidad, sino que podrían existir por ejemplo inhomogeneidades químicas. Dado que la longitud de atenuación depende tanto de la masa efectiva m^* como de la energía de barrera ϕ , estos experimentos no permiten determinar ambas magnitudes de manera independiente. La masa efectiva de los portadores de carga en la interfaz puede ser distinta a la masa que surge a partir del diagrama de bandas del sólido, debido a los efectos

de ruptura de simetría en la interfaz [86, 164]. Además, en el caso del *STO* se ha visto que el valor de m^* depende de la concentración de los portadores y por tanto obtener un valor preciso de m^* no resulta trivial en nuestro caso. Se asume para el cálculo de la cota superior de ϕ un valor límite de $m^* \sim m_e$ [12]. En resumen, tanto las curvas características $I(V)$ como la distribución espacial de la corriente sugieren que el mecanismo principal de conducción a través de la barrera ocurre por efecto túnel.

9.2. Magnetoresistencia túnel en junturas a base de manganitas

En este capítulo se estudió la funcionalidad de las MTJ con barreras convencionales de *STO* y con barreras modificadas de $LS_xMO/STO/LS_xMO$. Si bien las manganitas de bajo dopaje presentan características aislantes a temperatura ambiente, las junturas fabricadas utilizando LS_xMO como barrera muestran curvas $I(V)$ con un comportamiento lineal, típico de un material conductor. Por este motivo, utilizamos al LS_xMO como intercapa entre el *STO* y el electrodo de $LS_{0,33}MO$. Las junturas, de distintos tamaños, se fabricaron a través de distintos procesos de litografía y erosión iónica. Su caracterización se llevó a cabo a través de ciclos de R vs H y de curvas características $j(V)$ medidas a distintas temperaturas. Se presentan a continuación los resultados obtenidos en junturas de composición nominal $STO//LS_{0,33}MO$ (60 nm)/*STO* (4 nm)/ $LS_{0,33}MO$ (10 nm) y áreas de $64 \mu m^2$, $72 \mu m^2$ y $81 \mu m^2$. También se estudió una juntura de composición $STO//LS_{0,33}MO$ (60 nm)/ LS_xMO (3 c.u.)/*STO* (4 nm)/ LS_xMO (3 c.u.)/ $LS_{0,33}MO$ (10 nm) y área de $100 \mu m^2$.

9.2.1. Curvas j vs V

El análisis de las curvas de corriente-voltaje nos permite verificar que el mecanismo de transporte a través de estos dispositivos ocurre efectivamente por efecto túnel. Además, brindan información sobre los distintos regímenes de transporte en función del voltaje aplicado entre los electrodos. Dado que la junturas estudiadas

tienen distintas áreas A , para comparar los resultados es conveniente analizarlos en términos de la densidad de corriente $\mathbf{j} = I/A$. En la figura 9.5 se muestran las curvas $\mathbf{j} vs V$, medidas a 20 K, de las cuatro MTJ caracterizadas. En base a estas curvas se calculó la densidad de conductancia, definida como $g(V) = d\mathbf{j}/dV$ (de aquí en más referida como *conductancia*). Las curvas obtenidas son típicas del transporte por efecto túnel [26, 166]. Si se comparan las curvas $\mathbf{j} vs V$ de las junturas de $81 \mu\text{m}^2$ y $100 \mu\text{m}^2$, las leves diferencias entre las curvas no pueden asociarse directamente a la presencia de la intercapa. Dado que todas las junturas tienen 4 nm de STO como barrera, para el análisis de las curvas $\mathbf{j} vs V$ a una temperatura fija no se considera relevante la presencia de la intercapa de LS_xMO .

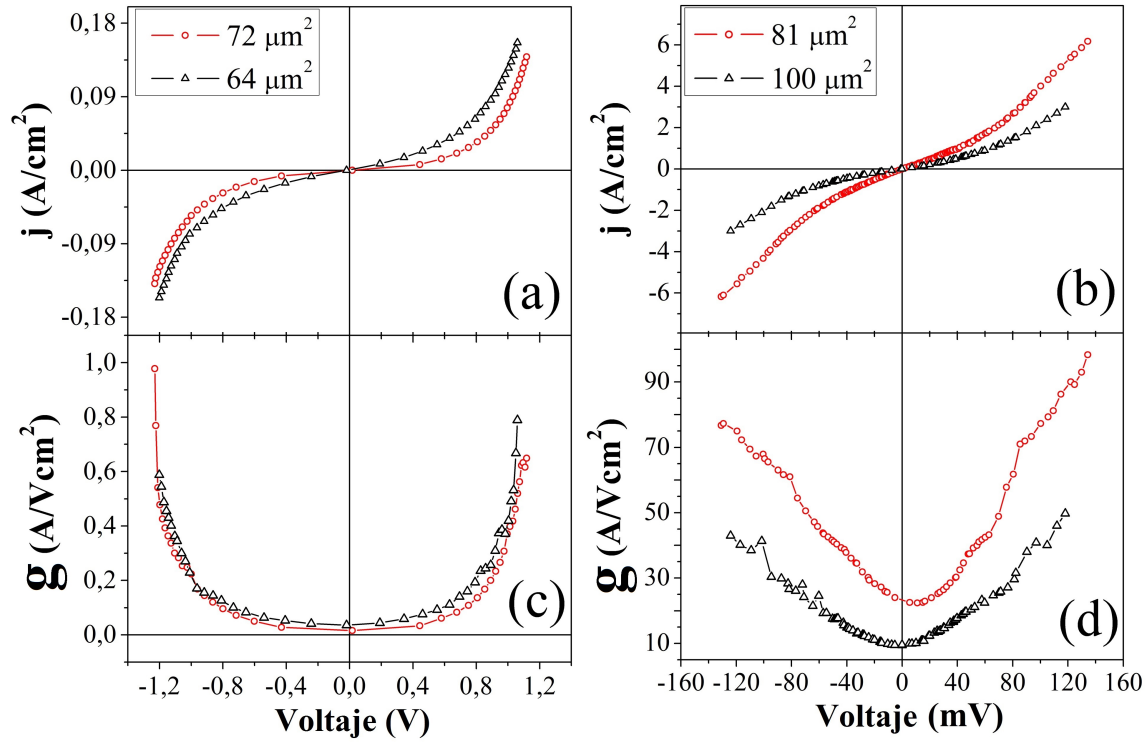


Figura 9.5: (a-b) Curvas características $\mathbf{j} vs V$ y (c-d) Conductancia $g vs V$ medidas a 20 K de las junturas de $64 \mu\text{m}^2$, $72 \mu\text{m}^2$, $81 \mu\text{m}^2$ y $100 \mu\text{m}^2$.

Si bien en todos los casos se observa que $\mathbf{j} \propto V^3$, la conductancia de las junturas de $64 \mu\text{m}^2$ y de $72 \mu\text{m}^2$ es tres órdenes de magnitud menor a la que se obtiene para

las junturas de $81 \mu\text{m}^2$ y de $100 \mu\text{m}^2$. Es esperable que la conductancia de la junta aumente a medida que aumenta el área de la misma. Sin embargo, la conductancia se calculó a partir de la densidad de corriente, que fue normalizada por el área de las junturas. Esto significa que el aumento de la conductancia no se puede asociar directamente al tamaño de las junturas. Puede ocurrir que las junturas de mayor área tengan también una mayor *densidad de defectos* ($\text{def.}/\mu\text{m}^2$) en la barrera o una mayor rugosidad y que el transporte esté mediado por impurezas.

Para estudiar en detalle el mecanismo de conducción en $V \sim 0$ de las junturas de $81 \mu\text{m}^2$ y $100 \mu\text{m}^2$ analizamos la derivada de la conductancia dg/dV , que se muestra en la figura 9.6. Se observa un comportamiento no lineal en el rango de ± 150 mV, donde la pendiente de dg/dV disminuye al aumentar el voltaje. Este comportamiento se asemeja a una dependencia del tipo $dg/dV \propto |V|^{1/2}$, que se esquematiza con una línea discontinua en la figura. Como se discutió en la introducción, el mecanismo de doble intercambio en manganitas promueve esta dependencia, en contraste con la respuesta lineal que se observa para metales de transición convencionales [69, 131, 226].

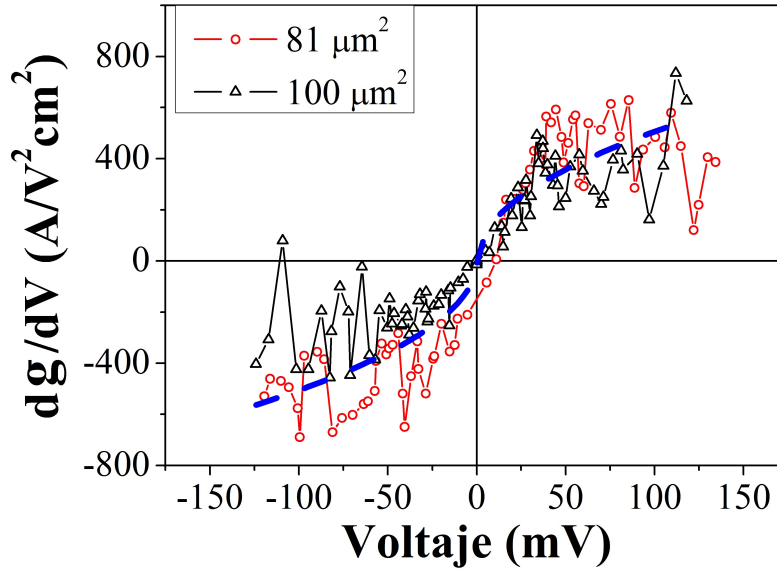


Figura 9.6: dg/dV de las junturas A7 ($\sim 81 \mu\text{m}^2$) y A8 ($\sim 100 \mu\text{m}^2$).

En el caso de los metales como el *Co* o el *CoFe* se asume una relación de dispersión 2D con electrones localizados en las interfaces metal/aislante, lo que conlleva una dependencia lineal entre dg/dV y V . Por el contrario, el mecanismo de doble intercambio en las manganitas da lugar a excitaciones de espín que se propagan hacia el electrodo, resultando en un espectro de excitaciones 3D. La no-linealidad de dg/dV pone en evidencia la naturaleza de largo alcance del mecanismo de conducción de doble intercambio. Como se ha mostrado en la figura 1.27, al aumentar la temperatura se espera que la dependencia entre dg/dV y V tienda a ser lineal debido a la localización de los portadores de carga, que le otorgan la naturaleza interfacial al tuneo a través de la barrera [23].

En el caso de las junturas de $64 \mu m^2$ y de $72 \mu m^2$, se observa un incremento abrupto en la conductancia cuando el voltaje aplicado supera los ~ 900 mV. Este incremento es independiente del sentido de la corriente. Si el voltaje excede al potencial de barrera comienza a ser dominante el régimen de transporte de Fowler-Nordheim (F-N) [169]. En este contexto, el estudio de la conductancia para voltajes menores a 900 mV nos permite caracterizar el transporte túnel considerando que el perfil de la barrera no sufre modificaciones significativas.

En la figura 9.7(a) se muestra la conductancia en función del voltaje aplicado para la juntura de $64 \mu m^2$ y barrera de *STO* a distintas temperaturas. Estas medidas se hicieron aplicando un campo magnético de 1 kOe en el plano de la juntura, a fin de asegurar el estado de magnetización paralelo entre los electrodos. Antes de alcanzar el régimen de transporte de F-N, la conductancia muestra oscilaciones entre 0,8 y 1 Volt, que se observan tanto para voltajes positivos como negativos y que se atenúan al aumentar la temperatura (figura 9.7(b) y (c)). Estos resultados se interpretan en base a la estructura de bandas en el nivel de Fermi a ambos lados de la interfaz. Para facilitar la comprensión de los resultados se muestra en la figura 9.7(d) un esquema de las bandas e_g y t_{2g} para los dos electrodos, suponiéndolos *half-metal*. Se ha comentado ya que las manganitas sometidas a distorsiones rompen la degeneración del multiplete e_g abriendo distintos *gaps* de energía. Como se esquematiza en la figura 9.7(d), para un dado valor de eV el nivel de Fermi del electrodo emisor coincide con el *Gap* entre los niveles e_g del electrodo receptor y por tanto no existen estados disponibles en el electrodo receptor para la transferencia del electrón con espín $\downarrow$.

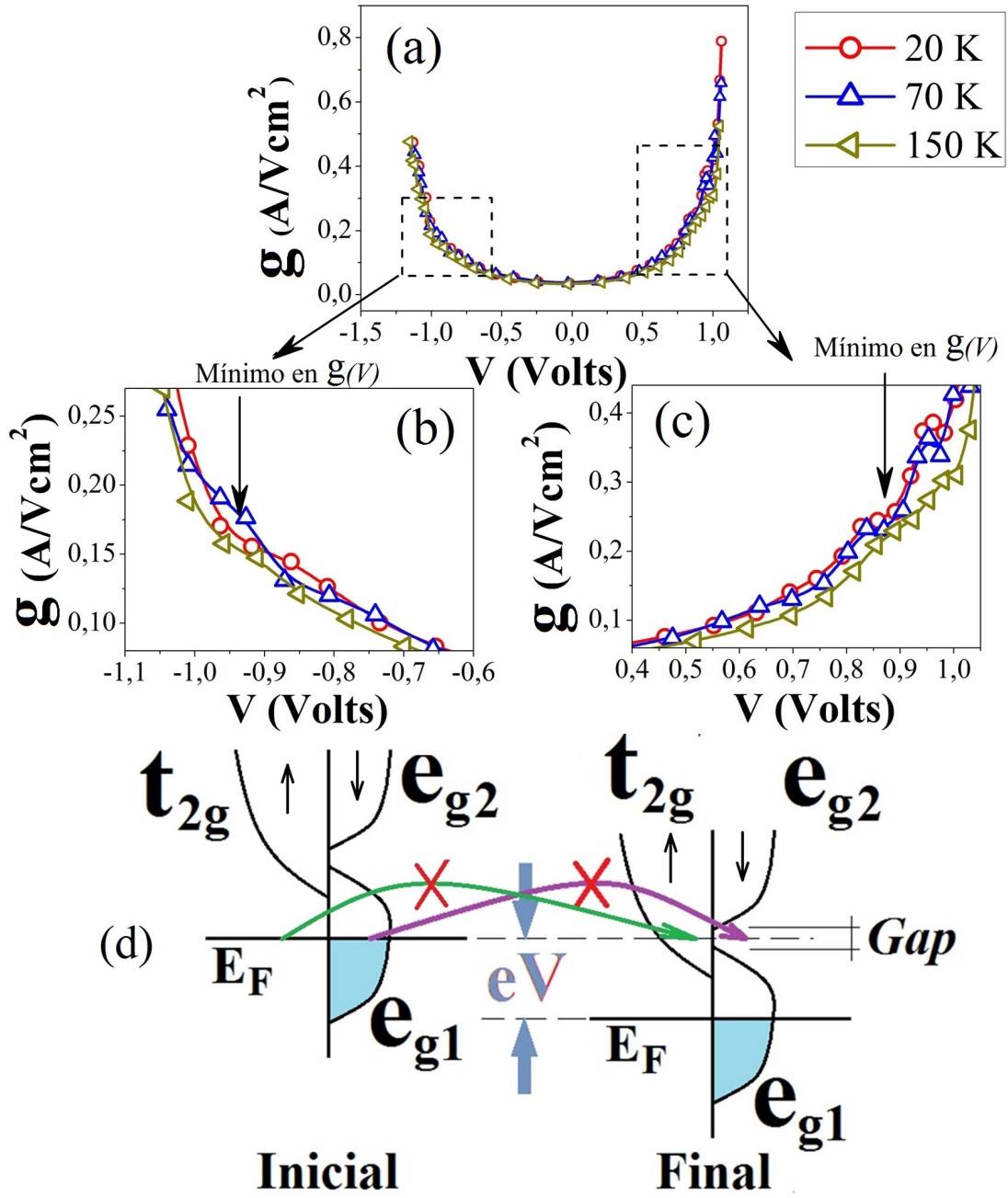


Figura 9.7: Conductancia $g(V)$ de la juntura de $64 \mu\text{m}^2$ y barrera de *STO* medida a distintas temperaturas. (b) Detalle de la curva $g(V)$ para voltajes (b) positivos y (c) negativos respectivamente. (d) Esquema de la densidad de estados de los electrodos en configuración paralela, suponiendo una polarización en espín del 100 %.

De manera análoga, los electrones con espín $\uparrow$ tampoco pueden ser transferidos a través de la barrera conservando el espín, dado que no hay estados disponibles en el electrodo emisor. En estas condiciones y suponiendo que los electrodos son *half metals*, se espera que la conductancia se anule en un cierto rango de voltajes. Sin embargo, nuestras medidas muestran que la conductancia presenta un mínimo pero no se anula. Esto se debe a que los electrodos en nuestro caso no son *half metals*. La posición del mínimo coincide con la reportada en junturas de $LS_{0,33}MO/STO/LS_{0,33}MO$ [23]. También es importante destacar que las curvas $g(V)$ no son simétricas, lo cual pone en evidencia que los electrodos no son idénticos. Al aumentar la temperatura estos efectos se ven disminuidos por la disminución en la polarización de espín de los electrodos [117].

9.2.2. Magnetoresistencia túnel

Para verificar la funcionalidad de los dispositivos es fundamental distinguir claramente los estados de baja y alta resistencia. En la figura 9.8 muestran los ciclos de magnetoresistencia túnel en función del campo magnético, TMR vs H , de las junturas de $64 \mu m^2$ y $72 \mu m^2$ a distintas temperaturas, aplicando una corriente constante de 20 nA y midiendo el voltaje entre los electrodos. En las curvas se distinguen claramente los estados de alta y baja resistencia, en especial a bajas temperaturas. Definimos como H_{MAX} al campo magnético en el cual la resistencia es máxima. Al aumentar la temperatura, el estado de alta resistencia se alcanza a campos magnéticos más pequeños como consecuencia de la disminución de los campos coercitivos de los electrodos. En la figura 9.9 se muestra la dependencia de la TMR y de H_{MAX} con la temperatura para ambas junturas, junto con la magnetización de saturación del electrodo normalizada $M_s/M_s(50 K)$. Para ambas junturas se obtienen valores de TMR de 3,5% a bajas temperaturas, que disminuyen progresivamente con la temperatura. En base al modelo de Jullière [93] y suponiendo que los electrodos tienen la misma polarización de espín P , este valor de TMR equivale a una $P \sim 13\%$, que es mucho menor a la esperada para estos materiales. La baja polarización de espín puede estar relacionada con una disminución en la magnetización de los electrodos, $M_s = 2 \mu_B/Mn$, con respecto al valor ideal para el $LS_{0,33}MO$, $M_s = 3,7 \mu_B/Mn$, probablemente debido a desviaciones de la estequiometría de los electrodos durante

el crecimiento.

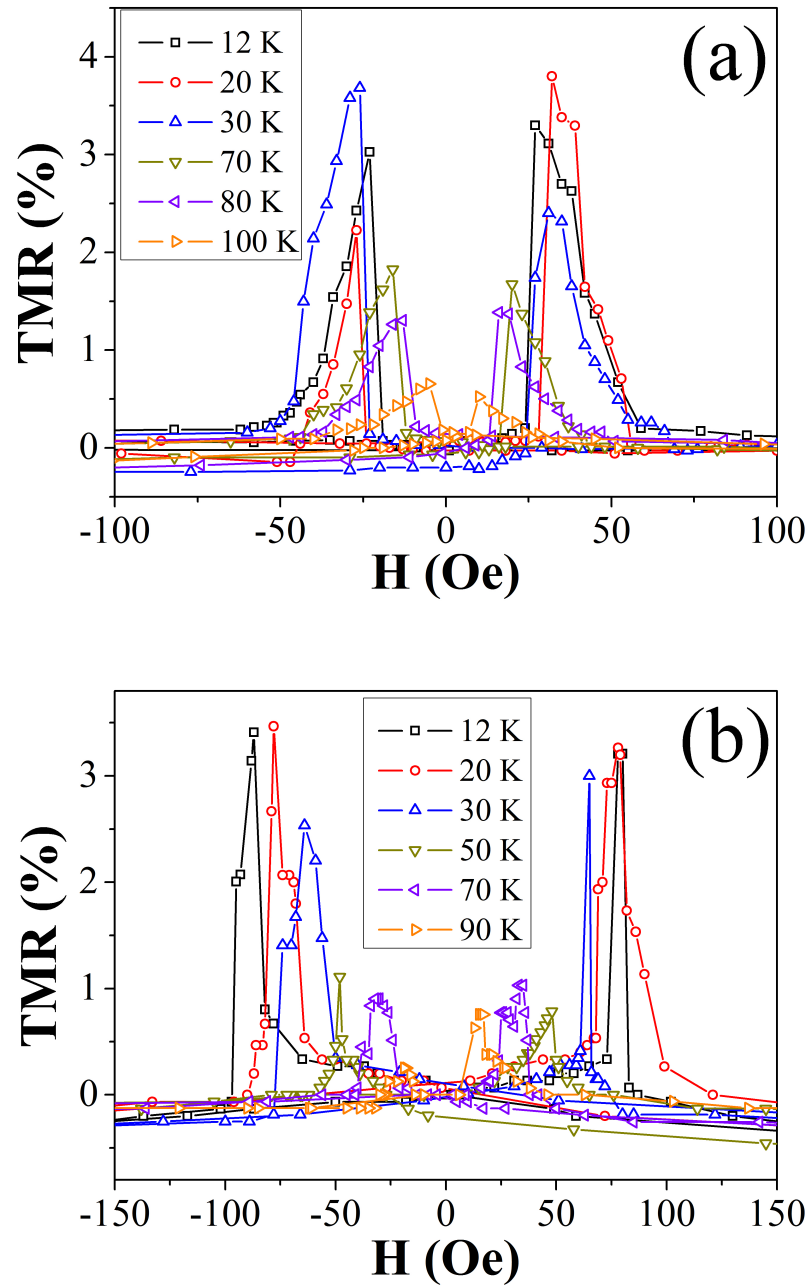


Figura 9.8: Ciclos de TMR vs H medidos a distintas temperaturas y con una corriente constante de 20 nA para las junturas de (a) $64 \mu m^2$ y (b) $72 \mu m^2$.

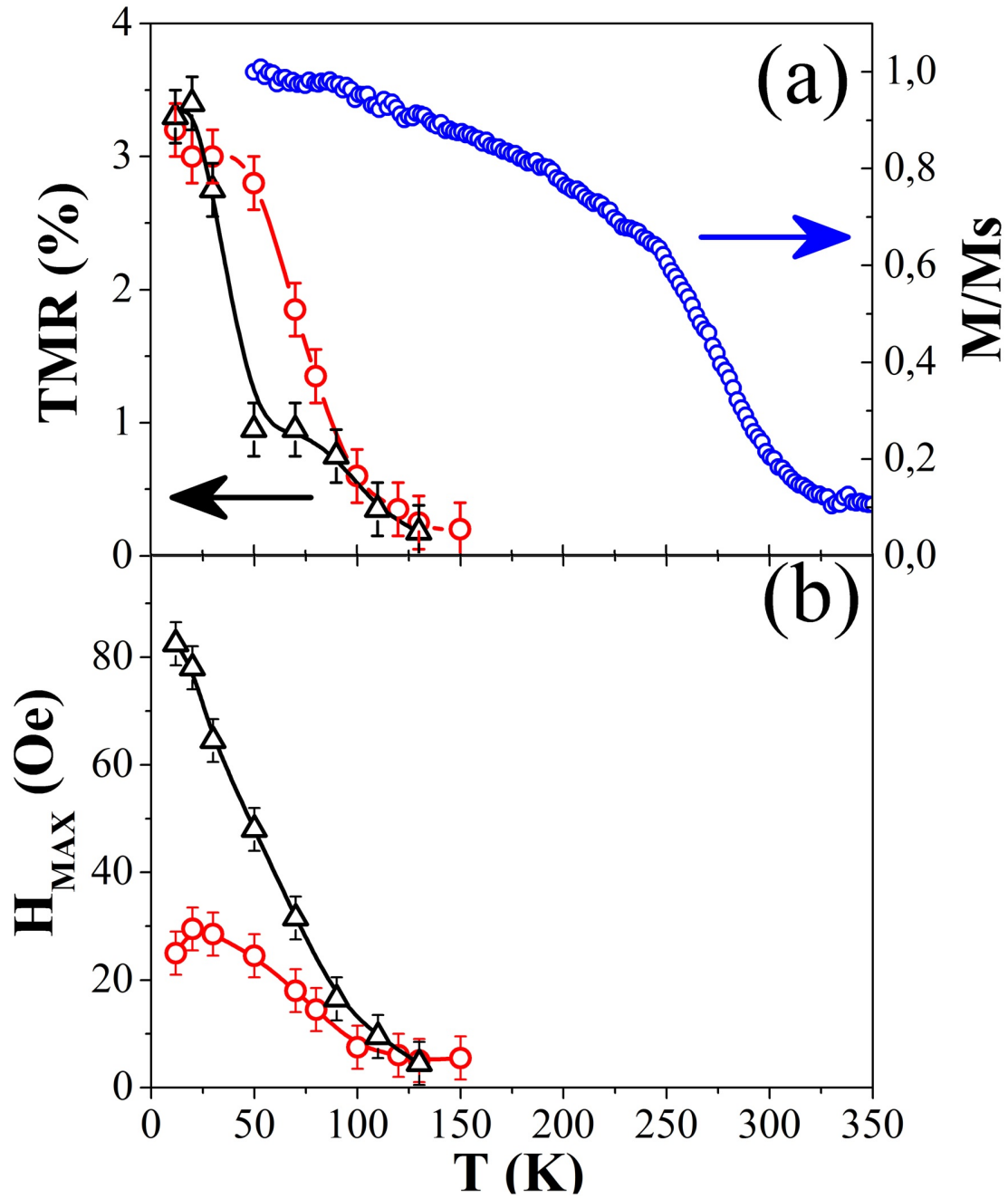


Figura 9.9: (a) (eje izq.) TMR vs T y (b) H_{MAX} vs T para las junturas de ($\circ$) $64 \mu m^2$ y (Δ) $72 \mu m^2$, aplicando una corriente constante de 20 nA. (eje der.) Dependencia con la temperatura de la magnetización de saturación para el electrodo de $LS_{0,33}MO$.

Además, hemos mostrado en el Capítulo 8 que el proceso de microfabricación afecta las propiedades magnéticas de las capas, a través de variaciones de anisotropía que influyen en la respuesta del material al campo magnético. El deterioro del material durante la microfabricación de las junturas podría minimizarse empleando, por ejemplo, un ataque tipo *Ion milling* que cuente con un haz neutralizador de los iones de Ar^+ , evitando la acumulación de carga en la superficie de la muestra. La *TMR* se anula en ~ 150 K, aún cuando la temperatura de Curie del electrodo es cercana a la temperatura ambiente. Este efecto es consecuencia de la disminución de la polarización de espín en la interfaz $LS_{0.33}MO/STO$, atribuida comunmente a la modificación de la estructura de bandas en la manganita por efectos de ruptura de simetría en la interfaz con la barrera [24, 65, 111, 116]. Además, las diferencias en los valores de H_{MAX} entre las junturas muestra que las propiedades magnéticas del electrodo son inhomogeneas en la película.

Debido a limitaciones experimentales, no fue posible realizar las medidas confiables de *TMR vs T* de las junturas con barreras modificadas. En la figura 9.10(a) se muestran ciclos de *TMR vs H* de la juntura de $72 \mu m^2$, medidos con distintas corrientes aplicadas. Los valores elegidos fueron seleccionados a partir de las curvas j vs V mostradas en la figura 9.5(a). A su vez, la figura 9.10(b) muestra la evolución de la resistencia R y de la *TMR* con la corriente aplicada. Vemos que el aumento de la corriente genera una fuerte disminución en la *TMR* y también en la resistencia de las junturas. Como hemos visto anteriormente, para voltajes menores a 100 mV, el mecanismo de conducción que da origen a esta depreciación de la *TMR* es el *scattering* inelástico mediado por excitaciones magnéticas, mientras que al aumentar el voltaje comienzan a ser significativas las modificaciones de la barrera. Si bien ambos mecanismos contribuyen a disminuir la *TMR*, los efectos del *scattering* inelástico sólo se hacen evidentes para $V \sim 0$ y la densidad de puntos medidos en la curva de *TMR vs I* no es suficiente para resolver estos efectos. Es decir que en nuestro caso la fuerte disminución de la *TMR* se debe principalmente a las modificaciones en el potencial efectivo de la barrera al incrementar la corriente. Además, dada la fuerte dependencia de la *TMR* con la corriente en el rango estudiado, podemos inferir que la polarización de espín calculada a partir del modelo de Jullière está subestimada.

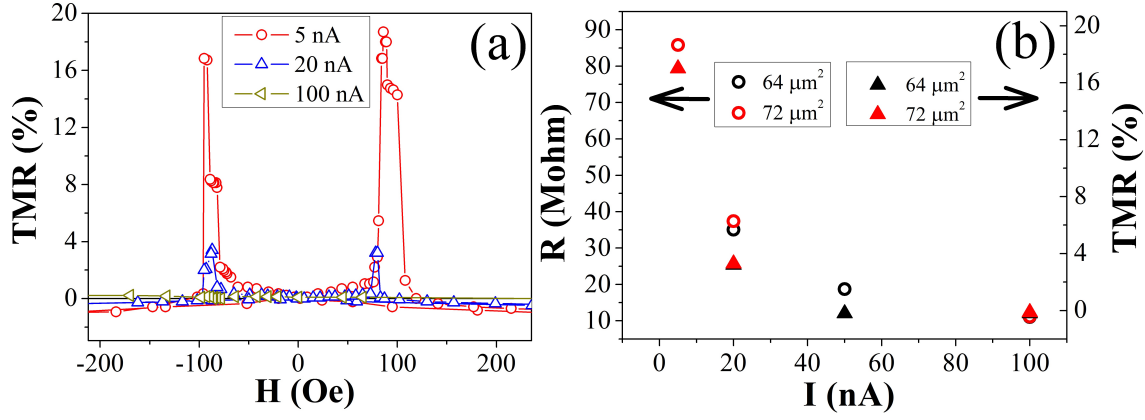


Figura 9.10: (a) Curvas de magnetoresistencia túnel en función del campo magnético de la junta de $72 \mu\text{m}^2$ medidas a 12 K, aplicando ($\circ$) 5 nA, ($\triangle$) 20 nA y (∇) 100 nA. (b) R vs I y TMR vs I de las juntas de $64 \mu\text{m}^2$ y de $72 \mu\text{m}^2$.

9.2.3. Efectos de la interfaz y del área en MTJ

Area de las juntas

El confinamiento de los dispositivos a escalas más pequeñas genera un aumento en la resistencia, por lo que la minimización del producto RA discutida en el capítulo 8 plantea una relación de compromiso entre estos parámetros [227]. En el cuadro 9.1 se muestran valores típicos de RA de juntas fabricadas con distintos materiales y para las juntas estudiadas en esta Tesis.

Si bien el producto RA es mucho mayor al de juntas comerciales como las de $\text{CoFeB}/\text{MgO}/\text{CoFeB}$, se encuentra en el orden de magnitud esperado para juntas a base de manganitas.

Una forma de analizar los efectos del área es a través de las curvas características $g(V)$. En la figura 9.12(a) se muestra la evolución del potencial de barrera ϕ_{eff} y del espesor de barrera t_{eff} calculados en base al modelo de Brinkman. Se observa una disminución de ϕ_{eff} y un aumento de t_{eff} a medida que aumenta el área de la junta. El cambio en la composición de la barrera para la junta de $100 \mu\text{m}^2$ no parece modificar la tendencia. Se obtienen potenciales de barrera levemente menores al valor esperado para el STO y espesores efectivos cercanos al valor nominal de 4 nm.

Composición	RA (Ωm^2)	Ref.
$CoFeB/MgO/CoFeB$	10^{-6}	[75]
$LS_{0,33}MO/TiO_2/Co$	10^{-3}	[17]
$LS_{0,33}MO/TiO_2/LS_{0,33}MO$	10^{-1}	[17]
$LS_{0,33}MO/STO/LS_{0,33}MO$	1	[24]
$64 \mu m^2$	10^3	Tesis
$72 \mu m^2$	10^3	Tesis
$81 \mu m^2$	1	Tesis
$100 \mu m^2$	1	Tesis

Cuadro 9.1: Valores RA de junturas de referencia y valores obtenidos para nuestras junturas.

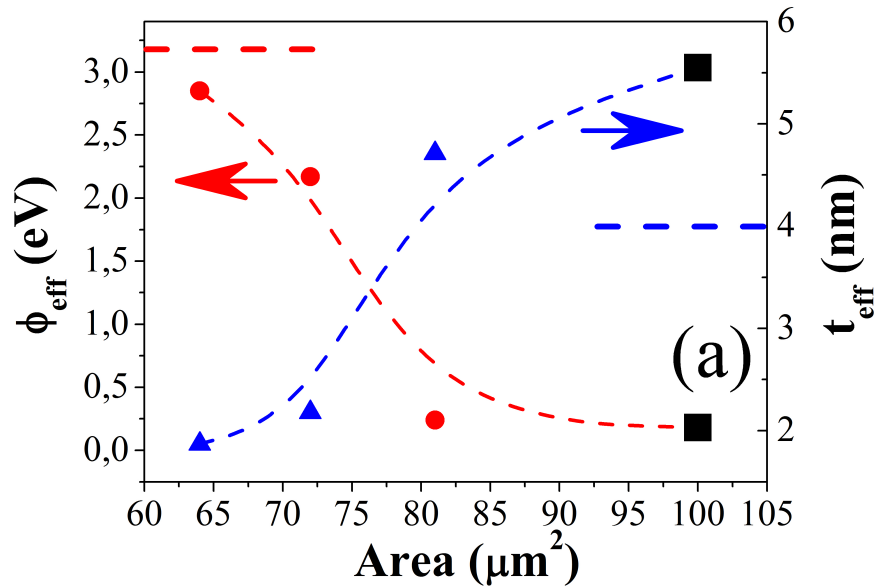


Figura 9.11: Potencial (●) ϕ_{eff} y espesor (▲) t_{eff} efectivos, calculados a partir del modelo de Brinkman en función del área de las junturas. Con líneas discontinuas se indican los valores nominales de ϕ y t del STO . Se indica con (■) a la juntura con la barrera modificada.

Tanto este modelo como los modelos de Simmons [166] o Stratton [176] se suelen utilizar para caracterizar el potencial de la barrera, su asimetría y también el espesor

efectivo de la misma. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos modelos consideran únicamente la existencia de electrones libres en ambos electrodos metálicos. De hecho, si bien el espesor efectivo t_{eff} se condice con el nominal, el aumento de t_{eff} con el área no se explica en el marco del modelo de Brinkman.

Efectos de interfaces

En el análisis expuesto hasta aquí no hemos observado diferencias entre las junturas que se puedan asociar directamente a las características de la barrera. Las junturas de $64 \mu m^2$, $72 \mu m^2$ y $81 \mu m^2$ tienen como barrera únicamente al *STO*, cuyo espesor nominal es de 4 nm. En cambio, la juntura de $100 \mu m^2$ tiene una barrera modificada de composición nominal *LS_xMO* (3 c.u)/*SrTiO₃* (4 nm)/*LS_xMO* (3 c.u). Esta distinción constituye una de las cuestiones principales de esta Tesis y plantea la siguiente pregunta, ¿Cuáles son los efectos de las manganitas de bajo dopaje en las propiedades de transporte de las junturas estudiadas?. Para responder a esta pregunta se midieron las curvas características $g(V)$ a distintas temperaturas, con el fin de estudiar la resistencia eléctrica en función de la temperatura para todas las junturas. El cálculo de la resistencia se hizo a partir de la pendiente de las curvas características para $V \simeq 0$. En la figura 9.12 se puede ver la dependencia de la resistencia con la temperatura de las cuatro junturas caracterizadas en esta Tesis. En todos los casos se observa que la resistencia aumenta con la temperatura hasta alcanzar un valor R_{MAX} y luego disminuye. La resistencia de las junturas con barrera de *STO* alcanza un máximo en $T_{MAX} \sim 150$ K para las junturas $64 \mu m^2$ y $72 \mu m^2$ y en $T_{MAX} \sim 110$ K para la juntura de $81 \mu m^2$, mientras que la juntura de $100 \mu m^2$ con la barrera modificada tiene su máximo en $T_{MAX} \sim 35$ K. Es decir que existe una fuerte disminución en la T_{MAX} al incluir manganitas de bajo dopaje en las interfaces electrodo/barrera. Para $T < T_{MAX}$ la resistencia aumenta debido a que el transporte túnel está mediado por procesos de *scattering* inelástico entre los electrones de conducción y las excitaciones de espín en las interfaces [131, 226]. La excitaciones de espín en el *LS_xMO* se incrementan al aumentar la temperatura y el número de excitaciones es aún mayor si la temperatura de Curie del material disminuye en las interfaces. En consecuencia, al aumentar la temperatura se incrementan las excitaciones de espín y por ende aumenta la resistencia.

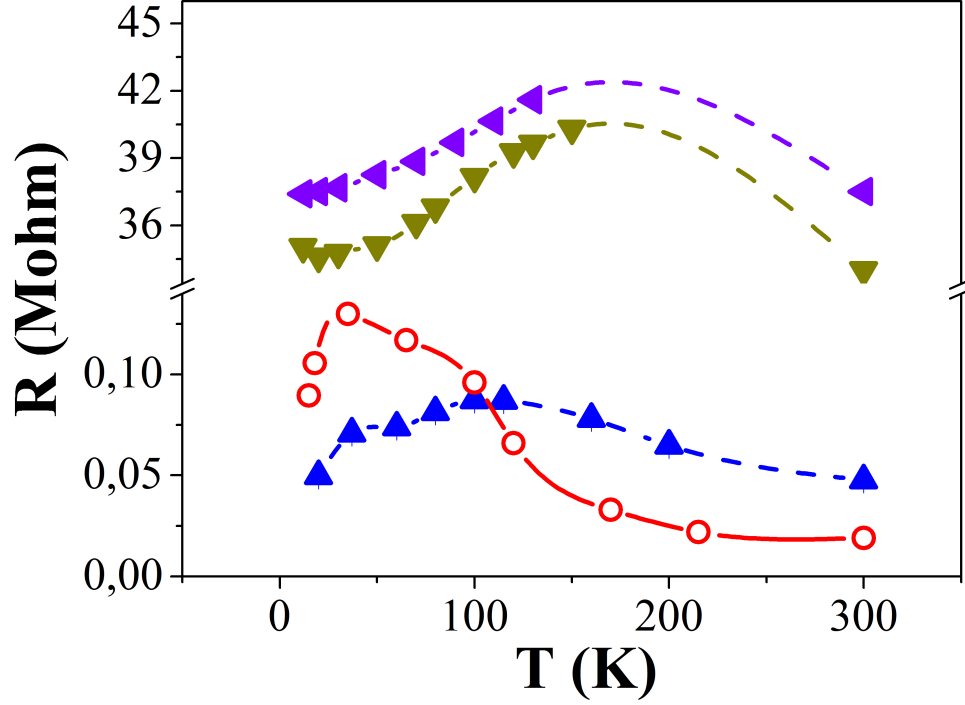


Figura 9.12: R vs T para las junturas de ($\blacktriangledown$) $64 \mu m^2$, ($\blacktriangleleft$) $72 \mu m^2$ y ($\blacktriangle$) $81 \mu m^2$ con barrera de STO (4 nm) y para la juntura de ($\circ$) $100 \mu m^2$, con barrera modificada de LS_xMO (3 c.u)/ STO (4 nm)/ LS_xMO (3 c.u).

En cambio, para $T > T_{MAX}$ el transporte ocurre por mecanismos de activación térmica, en el cual al aumentar la temperatura se incrementa la probabilidad de salto del electrón por efecto túnel a través de la barrera de potencial ϕ_{eff} , donde $R(T) \sim \exp(\phi_{eff}/kT)$. Dado que el transporte túnel es sensible a la densidad de estados y a la estructura electrónica en las interfaces electrodo/barrera, suponemos que en T_{MAX} puede ocurrir una transición ferromagnética/paramagnética *en la interfaz*. Esta temperatura da una idea de la polarización de espín y de la calidad de las interfaces [23]. Cuando $T > T_{MAX}$ se considera que el magnetismo en la interfaz y por ende las excitaciones de espín son despreciables. Si asumimos que la polarización de espín interfacial se vuelve despreciable en T_{MAX} , se deduce que el uso de la manganita de bajo dopaje LS_xMO en esta juntura produjo una disminución de la polarización

de espín en la interfaz, con respecto a la interfaz original de $LS_{0,33}MO/STO$.

A modo ilustrativo podemos estimar la energía de excitación de las ondas de espín en la juntura de $100 \mu m^2$ con barrera de $LS_xMO/STO/LS_xMO$ y compararla con el potencial de barrera $\phi_{T>T_{MAX}}$, suponiendo que para $T > T_{MAX}$ el mecanismo principal de transporte túnel está mediado por procesos de activación térmica. Para el cálculo podemos suponer que las ondas de espín tienen una relación de dispersión parabólica de la forma $\omega_{\mathbf{q}} = E_{\mathbf{q}} (\mathbf{q}/\mathbf{q}_m)^2$, donde $E_{\mathbf{q}}$ en la aproximación de campo medio es $E_{\mathbf{q}} = 3kT_c / (S + 1)$. Para $T_{MAX} \approx 35$ K y $S = 3/2$ (Mn^{3+}) se obtiene una energía característica $E_{\mathbf{q}} \approx 4$ meV, mientras que el ajuste de la curva $\ln(R)$ vs $1/kT$ a partir del modelo de activación térmica para $T > T_{MAX}$ da un $\phi_{eff} \approx 20$ meV. Ambas energías se encuentran en el mismo orden de magnitud, lo cual sugiere que la competencia entre los procesos de *scattering* por excitaciones colectivas y los procesos de activación térmica es un escenario posible que describe el transporte túnel a través de las interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO/STO$.

Por último, cabe destacar que los valores calculados para la energía de barrera son mucho menores al *Gap* del *STO* (3,2 eV). Estas diferencias son comunes en junturas a base de perovskitas y se deben a la existencia de otros canales de transporte, que se suman al transporte polarizado en espín [138, 206].

Conclusiones generales

A lo largo de esta Tesis hemos mostrado que el magnetismo y el transporte eléctrico en películas delgadas de manganitas se modifica fuertemente por efectos de tensiones inducidas por el sustrato y por efectos de ruptura de simetría en las superficies e interfaces. En manganitas de bajo dopaje LS_xMO con $x < 0,1$ se observa un cambio gradual en la anisotropía magnética y en las interacciones de intercambio al disminuir el espesor de la película, lo cual pone en evidencia una estructura magnética compleja. Si bien los momentos magnéticos no están alineados entre sí, las películas conservan una componente ferromagnética neta cuya orientación cambia al disminuir el espesor. La anisotropía inducida por efectos de tamaño compite con la anisotropía de forma y tiende a orientar la magnetización fuera del plano de las películas.

En las películas delgadas de $LS_{0,33}MO$ sólo se observa un cambio de anisotropía ante la disminución del espesor. En las películas que además presentan superficies con estructuras de terrazas inducidas por el sustrato, se observa una contribución adicional a la anisotropía, de tipo uniaxial, con eje de fácil magnetización orientado paralelo a la dirección de las terrazas.

Demostremos que las medidas magnéticas convencionales no alcanzan para describir a nivel local el magnetismo de las interfaces y por ello realizamos experimentos de absorción de rayos X con radiación sincrotron. El empleo de estas técnicas nos permitió analizar la polarización de espín en estructuras de tipo $LS_{0,33}MO/LS_xMO$. Combinando los experimentos de XAS con microscopías y espectroscopías logramos correlacionar las deformaciones estructurales locales a través de la interfaz con la estructura electrónica local de los iones Mn , O y La . Observamos, de acuerdo con la composición nominal de las estructuras, que el cociente Mn^{3+}/Mn^{4+} y el nivel

de ocupación de los orbitales e_g se incrementan gradualmente con el agregado de manganitas de bajo dopaje sobre la superficie del $LS_{0,33}MO$. Además, los espectros dan cuenta de la existencia de Mn^{2+} en la barrera de LS_xMO .

Las medidas de dicroísmo muestran que existe un espesor óptimo t_c de la manganita LS_xMO de algunos nanómetros, dependiente del dopaje de Sr x y para el cual la polarización de espín es máxima. Suponiendo que el magnetismo proviene principalmente del doble intercambio $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$, asociamos la existencia de este máximo a la combinación de dos efectos fundamentales. Por un lado, la manganita de bajo dopaje LS_xMO aporta electrones a la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ compensando una superficie deficiente de electrones. Por el otro, la estructura cristalina de la manganita evoluciona desde una celda tetragonal con $c < a$ hacia otra con $c > a$, pasando en algún espesor intermedio por una estructura pseudocúbica con $c \simeq a$. Esta estructura favorece la delocalización de los portadores y por lo tanto promueve el doble intercambio.

Junto con el incremento en el ferromagnetismo, hemos encontrado evidencia directa del aumento en la hibridización de los orbitales $O_{2p} - Mn_{3d}$ a partir de los espectros de absorción en el borde K del oxígeno. Las medidas ponen en evidencia que los electrones se encuentran delocalizados a lo largo de la dirección $[001]$ y que la migración electrónica está mediada por el orbital $2p_z$. La simetría de los orbitales $3d$ del Mn es fundamental para comprender los efectos de la distorsión estructural en la hibridización con el $2p$ del O . Hemos demostrado que el magnetismo no sólo proviene del ion Mn sino también del ion La/Sr , que a bajas temperaturas muestra una polarización de espín intrínseca. El carácter magnético del La/Sr sólo aparece en las bicapas y da cuenta de la reconstrucción magnética y orbital en la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$. La hibridización de los orbitales $5d$ del La/Sr (o $4s$ del Sr) con el $2p$ del oxígeno puede generar una migración de carga, modificando la estructura electrónica en el sitio A.

Con respecto a la interacción antiferromagnética, los resultados muestran que los espines en sitios vecinos se orientan en la dirección $[001]$ y que la interacción de intercambio es antiparalela entre sitios ubicados en el plano (001) . Nuevamente la interacción ferromagnética a lo largo del eje $[001]$ y antiferromagnética en el plano (001) está en acuerdo con la preferencia de ocupación orbital $3z^2 - r^2$ y con la fuerte

hibridización entre orbital y el $2p_z$ del oxígeno.

Los espectros XAS dan cuenta de la presencia de Mn^{2+} en la barrera de LS_xMO y las medidas de dicroísmo circular son consistentes con una débil contribución de este ion al ferromagnetismo de la interfaz. De hecho, se ha encontrado evidencia directa de la influencia de este ion en las interacciones antiferromagnéticas.

Las medidas de dicroísmo lineal mostraron la asimetría de carga en el orbital e_g , con una preferencia de ocupación del orbital $3z^2 - r^2$ orientado a lo largo del eje [001]. Estos resultados son consistentes con la distorsión tetragonal inducida por la barrera y están en acuerdo con el aumento en la hibridización del orbital $2p_z$ del O y el $3z^2 - r^2$ del Mn . El mecanismo de doble intercambio se ve favorecido cuando los orbitales e_g en el Mn se encuentran degenerados. Esto promueve la delocalización de los electrones y el carácter metálico de esta interacción. Sin embargo, si analizamos en conjunto el perfil ferromagnético obtenido con XMCD y la asimetría orbital vemos que el espesor de barrera t_c donde la polarización de espín es máxima se corresponde con una asimetría orbital claramente orientada en la dirección [001]. Esto sugiere que el doble intercambio puede no ser el único mecanismo que da origen al ferromagnetismo en estos sistemas y es necesario considerar otro tipo de interacciones magnéticas, como por ejemplo aquellas mediadas por el La/Sr .

En resumen, la primera parte de esta Tesis contribuyó a la comprensión de las propiedades físicas fundamentales de las interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$. Logramos correlacionar el magnetismo, la ocupación orbital y la composición química de las componentes con las deformaciones estructurales de las bicapas. Los resultados muestran que el magnetismo de las interfaces no depende solamente del acoplamiento de doble intercambio $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$, sino que influyen la polarización en espín de las bandas electrónicas en los sitios A y de la presencia de Mn^{2+} .

La segunda parte incluye el diseño, fabricación e investigación de junturas tunel magnéticas a base de óxidos. El diseño de las estructuras incluyó estudios preliminares del magnetismo y transporte eléctrico en tricapas simétricas y asimétricas de tipo *Metal/Aislante/Metal*. Hemos logrado obtener estructuras con electrodos desacoplados a nivel magnético. Medidas de propiedades eléctricas a nivel local han probado que las manganitas de bajo dopaje pueden ser utilizadas como barreras aislantes a temperatura ambiente, además de la clásica perovskita aislante *STO*. Sin embargo,

no se observó evidencia directa de transporte túnel en las junturas fabricadas con barreras únicas de LS_xMO y por ende se decidió utilizarlas como intercapas, junto con el STO .

El proceso de microfabricación de junturas túnel fue exitoso y logramos observar el fenómeno de magnetoresistencia túnel en junturas de área menor a los $100 \mu m^2$ y con barrera de STO . Notamos que el proceso de microfabricación altera las propiedades magnéticas de las junturas.

El transporte túnel a través de la barrera estaría mediado por procesos de *scattering* inelástico, efectos propios de la densidad de estados o fenómenos relacionados con el potencial de la barrera, en función de la tensión aplicada entre los electrodos. Al comparar la barrera convencional de STO con la barrera modificada de $LS_xMO/STO/LS_xMO$ notamos que la polarización de espín en la interfaz electrodo/barrera disminuye para esta última. Este resultado va en detrimento de los valores de magnetoresistencia y de la funcionalidad del dispositivo.

Como conclusión general, destacamos que este trabajo abarca una amplia variedad de temas fundamentales y ha requerido de un desarrollo tecnológico complejo. Se consiguieron optimizar los procesos de crecimiento de películas delgadas epitaxiales por ablación láser y de microfabricación de junturas túnel magnéticas, con el objeto de estudiar fenómenos de transporte túnel polarizado en espín. La optimización de estos procesos representa un punto de partida para fabricar otro tipo de dispositivos magnetoresistivos en las facilidades de sala limpia disponibles en el Centro Atómico Constituyentes. En efecto, los avances alcanzados en esta Tesis serán fundamentales para desarrollar sensores o memorias basados en fenómenos de acople magnetoeléctrico, efecto espín-Hall o *espín pumping*, que son algunos de los tópicos de gran interés para la comunidad científica actual y para nuestro grupo en particular.

A lo largo de esta Tesis hemos mostrado que el magnetismo y el transporte eléctrico en películas delgadas de manganitas se modifica fuertemente por efectos de tensiones inducidas por el sustrato y por efectos de ruptura de simetría en las superficies e interfaces. En manganitas de bajo dopaje LS_xMO con $x < 0,1$ se observa un cambio gradual en la anisotropía magnética y en las interacciones de intercambio al disminuir el espesor de la película, lo cual pone en evidencia una estructura magnética compleja. Si bien los momentos magnéticos no están alineados entre sí, las películas conservan una componente ferromagnética neta cuya orientación cambia al disminuir el espesor. La anisotropía inducida por efectos de tamaño compite con la anisotropía de forma y tiende a orientar la magnetización fuera del plano de las películas.

En las películas delgadas de $LS_{0,33}MO$ sólo se observa un cambio de anisotropía ante la disminución del espesor. En las películas que además presentan superficies con estructuras de terrazas inducidas por el sustrato, se observa una contribución adicional a la anisotropía, de tipo uniaxial, con eje de fácil magnetización orientado paralelo a la dirección de las terrazas.

Demostremos que las medidas magnéticas convencionales no alcanzan para describir a nivel local el magnetismo de las interfaces y por ello realizamos experimentos de absorción de rayos X con radiación sincrotron. El empleo de estas técnicas nos permitió analizar la polarización de espín en estructuras de tipo $LS_{0,33}MO/LS_xMO$. Combinando los experimentos de XAS con microscopías y espectroscopías logramos correlacionar las deformaciones estructurales locales a través de la interfaz con la estructura electrónica local de los iones Mn , O y La . Observamos, de acuerdo con la composición nominal de las estructuras, que el cociente Mn^{3+}/Mn^{4+} y el nivel de ocupación de los orbitales e_g se incrementan gradualmente con el agregado de manganitas de bajo dopaje sobre la superficie del $LS_{0,33}MO$. Además, los espectros dan cuenta de la existencia de Mn^{2+} en la barrera de LS_xMO .

Las medidas de dicroísmo muestran que existe un espesor óptimo t_c de la manganita LS_xMO de algunos nanómetros, dependiente del dopaje de Sr x y para el cual la polarización de espín es máxima. Suponiendo que el magnetismo proviene principalmente del doble intercambio $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$, asociamos la existencia de este máximo a la combinación de dos efectos fundamentales. Por un lado, la man-

ganita de bajo dopaje LS_xMO aporta electrones a la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$ compensando una superficie deficiente de electrones. Por el otro, la estructura cristalina de la manganita evoluciona desde una celda tetragonal con $c < a$ hacia otra con $c > a$, pasando en algún espesor intermedio por una estructura pseudocúbica con $c \simeq a$. Esta estructura favorece la delocalización de los portadores y por lo tanto promueve el doble intercambio.

Junto con el incremento en el ferromagnetismo, hemos encontrado evidencia directa del aumento en la hibridización de los orbitales $O_{2p} - Mn_{3d}$ a partir de los espectros de absorción en el borde K del oxígeno. Las medidas ponen en evidencia que los electrones se encuentran delocalizados a lo largo de la dirección $[001]$ y que la migración electrónica está mediada por el orbital $2p_z$. La simetría de los orbitales $3d$ del Mn es fundamental para comprender los efectos de la distorsión estructural en la hibridización con el $2p$ del O . Hemos demostrado que el magnetismo no sólo proviene del ion Mn sino también del ion La/Sr , que a bajas temperaturas muestra una polarización de espín intrínseca. El carácter magnético del La/Sr sólo aparece en las bicapas y da cuenta de la reconstrucción magnética y orbital en la interfaz $LS_{0,33}MO/LS_xMO$. La hibridización de los orbitales $5d$ del La/Sr (o $4s$ del Sr) con el $2p$ del oxígeno puede generar una migración de carga, modificando la estructura electrónica en el sitio A.

Con respecto a la interacción antiferromagnética, los resultados muestran que los espines en sitios vecinos se orientan en la dirección $[001]$ y que la interacción de intercambio es antiparalela entre sitios ubicados en el plano (001) . Nuevamente la interacción ferromagnética a lo largo del eje $[001]$ y antiferromagnética en el plano (001) está en acuerdo con la preferencia de ocupación orbital $3z^2 - r^2$ y con la fuerte hibridización entre orbital y el $2p_z$ del oxígeno.

Los espectros XAS dan cuenta de la presencia de Mn^{2+} en la barrera de LS_xMO y las medidas de dicroísmo circular son consistentes con una débil contribución de este ion al ferromagnetismo de la interfaz. De hecho, se ha encontrado evidencia directa de la influencia de este ion en las interacciones antiferromagnéticas.

Las medidas de dicroísmo lineal mostraron la asimetría de carga en el orbital e_g , con una preferencia de ocupación del orbital $3z^2 - r^2$ orientado a lo largo del eje $[001]$. Estos resultados son consistentes con la distorsión tetragonal inducida por la

barrera y están en acuerdo con el aumento en la hibridización del orbital $2p_z$ del O y el $3z^2 - r^2$ del Mn . El mecanismo de doble intercambio se ve favorecido cuando los orbitales e_g en el Mn se encuentran degenerados. Esto promueve la delocalización de los electrones y el carácter metálico de esta interacción. Sin embargo, si analizamos en conjunto el perfil ferromagnético obtenido con XMCD y la asimetría orbital vemos que el espesor de barrera t_c donde la polarización de espín es máxima se corresponde con una asimetría orbital claramente orientada en la dirección $[001]$. Esto sugiere que el doble intercambio puede no ser el único mecanismo que da origen al ferromagnetismo en estos sistemas y es necesario considerar otro tipo de interacciones magnéticas, como por ejemplo aquellas mediadas por el La/Sr .

En resumen, la primera parte de esta Tesis contribuyó a la comprensión de las propiedades físicas fundamentales de las interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$. Logramos correlacionar el magnetismo, la ocupación orbital y la composición química de las componentes con las deformaciones estructurales de las bicapas. Los resultados muestran que el magnetismo de las interfaces no depende solamente del acoplamiento de doble intercambio $Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+}$, sino que influyen la polarización en espín de las bandas electrónicas en los sitios A y de la presencia de Mn^{2+} .

La segunda parte incluye el diseño, fabricación e investigación de junturas túnel magnéticas a base de óxidos. El diseño de las estructuras incluyó estudios preliminares del magnetismo y transporte eléctrico en tricapas simétricas y asimétricas de tipo *Metal/Aislante/Metal*. Hemos logrado obtener estructuras con electrodos desacoplados a nivel magnético. Medidas de propiedades eléctricas a nivel local han probado que las manganitas de bajo dopaje pueden ser utilizadas como barreras aislantes a temperatura ambiente, además de la clásica perovskita aislante STO . Sin embargo, no se observó evidencia directa de transporte túnel en las junturas fabricadas con barreras únicas de LS_xMO y por ende se decidió utilizarlas como intercapas, junto con el STO .

El proceso de microfabricación de junturas túnel fue exitoso y logramos observar el fenómeno de magnetoresistencia túnel en junturas de área menor a los $100 \mu m^2$ y con barrera de STO . Notamos que el proceso de microfabricación altera las propiedades magnéticas de las junturas.

El transporte túnel a través de la barrera estaría mediado por procesos de

scattering inelástico, efectos propios de la densidad de estados o fenómenos relacionados con el potencial de la barrera, en función de la tensión aplicada entre los electrodos. Al comparar la barrea convencional de *STO* con la barrera modificada de *LS_xMO/STO/LS_xMO* notamos que la polarización de espín en la interfaz electrodo/barrera disminuye para esta última. Este resultado va en detrimento de los valores de magnetoresistencia y de la funcionalidad del dispositivo.

Como conclusión general, destacamos que este trabajo abarca una amplia variedad de temas fundamentales y ha requerido de un desarrollo tecnológico complejo. Se consiguieron optimizar los procesos de crecimiento de películas delgadas epitaxiales por ablación láser y de microfabricación de junturas túnel magnéticas, con el objeto de estudiar fenómenos de transporte túnel polarizado en espín. La optimización de estos procesos representa un punto de partida para fabricar otro tipo de dispositivos magnetoresistivos en las facilidades de sala limpia disponibles en el Centro Atómico Constituyentes. En efecto, los avances alcanzados en esta Tesis serán fundamentales para desarrollar sensores o memorias basados en fenómenos de acople magnetoeléctrico, efecto espín-Hall o *espín pumping*, que son algunos de los tópicos de gran interés para la comunidad científica actual y para nuestro grupo en particular.

Apéndice A

Aspectos generales de las muestras $t - LS_xMO$

A.1. Caracterización Magnética

Aquí se discuten aspectos generales relacionados con el comportamiento magnético de las series de muestras $t - LS_xMO$, presentadas en el capítulo 6. Dada la geometría experimental utilizada en los experimentos de absorción de rayos X, es necesario estudiar también la anisotropía magnética en las bicapas y en las muestras de referencia. En la figura A.1 se muestran los ciclos de histéresis de las muestras $LS_{0,1}MO$ y $1,9 - LS_{0,1}MO$ medidas a 50 K, cuando el campo magnético se orienta paralelo y perpendicular al plano (001). La orientación perpendicular al plano (001) es un eje de difícil magnetización debido a que en estas muestras domina la anisotropía de forma.

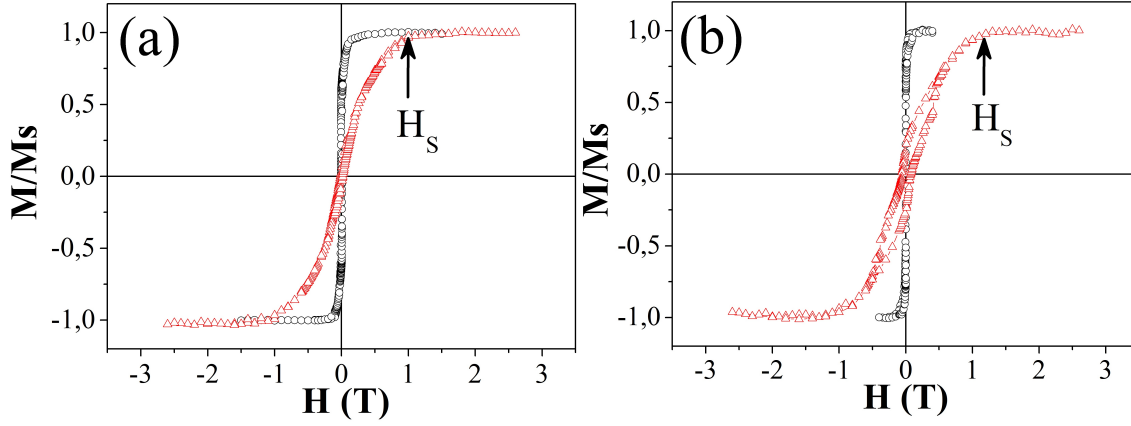


Figura A.1: Ciclos M/M_s vs H a 50 K de (a) la muestra de ref. $LS_{0,1}MO$ y (b) de la bicapa 1,9 – $LS_{0,1}MO$, con el campo aplicado en dirección (□) perpendicular y (Δ) paralelo al plano (001). Se indica con una flecha el campo de saturación H_s .

Si se asume que la única contribución a la anisotropía es la que proviene de la forma, el campo de saturación H_s a partir del cual la magnetización alcanza su valor máximo M_s debería ser $H_s = 4\pi M_s$. Sin embargo, los valores de H_s son mayores a los esperados, debido a la contribución de la anisotropía magnetocristalina orientada en el plano. Para la muestra de referencia de $LS_{0,1}MO$ se encuentra un $H_s \approx 1$ T, lo que significa que la anisotropía magnetocristalina es $k_{mc} \approx 7 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$, mientras que para las bicapas $H_s \approx 1,2$ T y por tanto $k_{mc} \approx 12 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Es esperable que la anisotropía magnetocristalina sea mayor para las bicapas, dado que la deformación estructural ϵ_{zz} del $LS_{0,33}MO$ es mayor a la deformación de la manganita $LS_{0,1}MO$ en la referencia y las tensiones expansivas en la estructura tienden a orientar la magnetización en el plano. A diferencia de la referencia de $LS_{0,1}MO$, se observan efectos de histéresis en las bicapas con el campo paralelo al eje [001], que pueden explicarse asumiendo una pequeña contribución a la anisotropía orientada a lo largo del eje [001], cuyo origen probablemente sea de las capas cercanas a la superficie donde se encuentran las manganitas de bajo dopaje. Los estudios de la anisotropía magnética se hacen para encontrar los campos de saturación, con el fin de determinar el campo magnético necesario para orientar a la componente ferromagnética en la dirección de la polarización incidente en los experimentos de absorción de rayos X. En particular, se pretende eliminar la contribución ferromagnética en los experimentos de

dicroismo lineal y para ello es necesario que esta componente sea perpendicular al campo eléctrico de la radiación incidente. Si bien el campo de saturación fuera del plano es levemente mayor a 1 T para las bicapas, suponemos que la expansión en el eje [001] de la manganita en la superficie contribuye a aumentar la anisotropía local en dirección perpendicular al plano y por ende a disminuir el campo de saturación local. Además, el haz polarizado linealmente incide a 30° con respecto al plano de las muestras, por lo que el campo de saturación debería ser menor al obtenido con incidencia normal.

A.2. Aspectos generales sobre los espectros XAS

Teniendo en cuenta la complejidad y diversidad de información que los espectros XAS proporcionan para la comprensión de la física inherente a las interfaces $LS_{0,33}MO/LS_xMO$, parte del análisis de los espectros se describen con mayor detalle en esta sección. En particular, se muestra la anisotropía orbital en el borde K del oxígeno y se describe en detalle la contribución de superficie a la preferencia de ocupación orbital en estructuras epitaxiales.

A.2.1. Dicroismo lineal en el borde K del oxígeno

En la figura A.2 se puede ver un ejemplo típico de los espectros de dicroismo lineal XLD en el borde K del oxígeno. Si bien esta medida se hizo a 4 K, la banda 2p del oxígeno no tiene una polarización de espín y por tanto la única contribución a la señal proviene de la asimetría de carga. Claramente se observa que $XLD > 0$ en prácticamente todo el rango de energías. Esto significa que los electrones ocupan mayoritariamente los orbitales $2p_z$, orientados a lo largo del eje [001]. Esta anisotropía es consistente con el escenario propuesto en la sección 6.5 para la hibridización entre los orbitales e_g y t_{2g} del Mn y $2p_z$ del oxígeno.

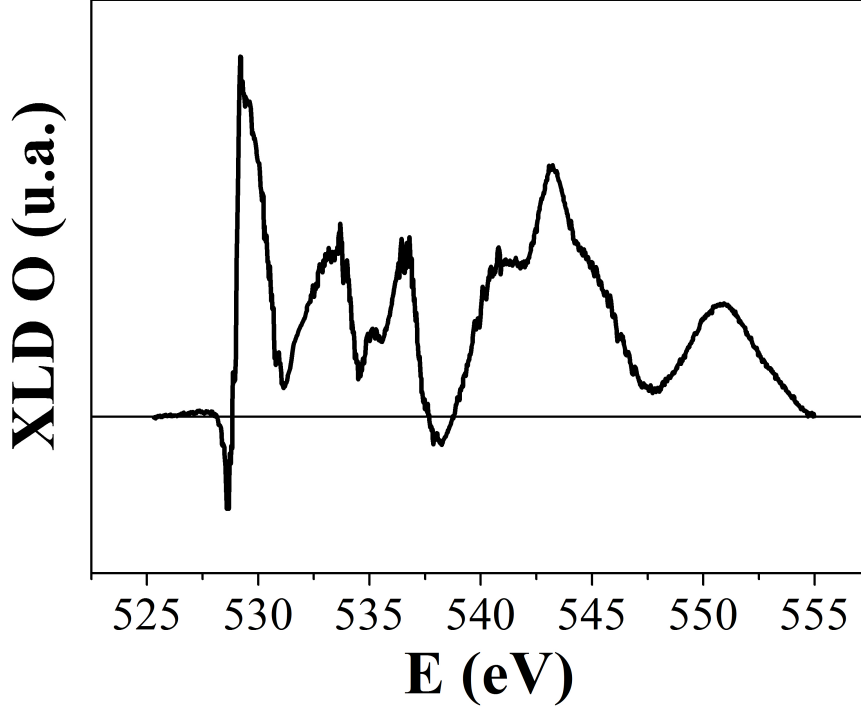


Figura A.2: Espectro XLD a 4 K en el borde K del oxígeno de la bicapa 2 – LMO .

A.2.2. Contribución de superficie a la asimetría orbital

En películas delgadas con estructuras epitaxiales es posible identificar el tipo de planos atómicos superficiales, ya que presentan patrones de RHEED característicos y distinguibles. En nuestro caso, el sustrato de STO (001) tiene dos terminaciones posibles, TiO_2 o SrO . Para evitar un desbalance de cargas en la manganita luego del crecimiento, sus planos atómicos superficiales deberán ser coherentes con la terminación del sustrato. De este modo, para una terminación TiO_2 (SrO) del sustrato, se espera observar una superficie del tipo MnO_2 ($\{La/Sr\}O$) (figura A.3). Los patrones de RHEED del sustrato y de algunas de las muestras pertenecientes a la serie $t - LMO$ se pueden ver en la figura ???. Las imágenes se tomaron sin romper el vacío de la cámara y a temperatura ambiente. En todos los casos, el haz de electrones es paralelo a la dirección $[100]$ del sustrato. El patrón que se observa para el sustrato

de *STO* consta de tres picos de Bragg inscritos en el círculo de Laue de orden cero, que caracterizan a la terminación TiO_2 [150]. La nitidez de los picos de Bragg y las líneas de Kikuchi (ver capítulo 1) en el espacio recíproco reflejan la baja rugosidad de la superficie del sustrato. Por otro lado, los patrones que se obtienen para las muestras presentan líneas en lugar de puntos en el círculo de Laue de orden cero y no se observan picos de Bragg de orden mayor. Estos espectros corresponden a una terminación MnO_2 y un crecimiento capa por capa [110]. En este tipo terminación, la ausencia del oxígeno apical sobre el ion Mn disminuye la repulsión de Coulomb entre el electrón del orbital $3z^2 - r^2$ y los del $2p_z$, lo cual contribuye a la asimetría de ocupación orbital sobre el eje [001].

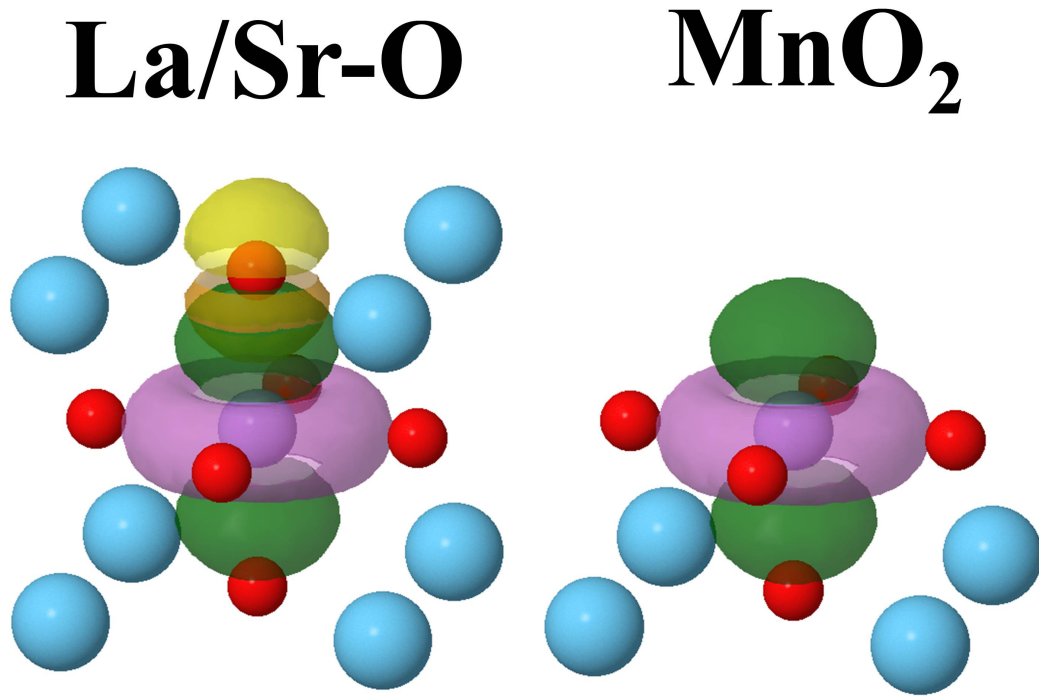


Figura A.3: Esquema que muestra los dos tipos de terminaciones posibles $\{La/Sr\}O$ (a) y MnO_2 (b).

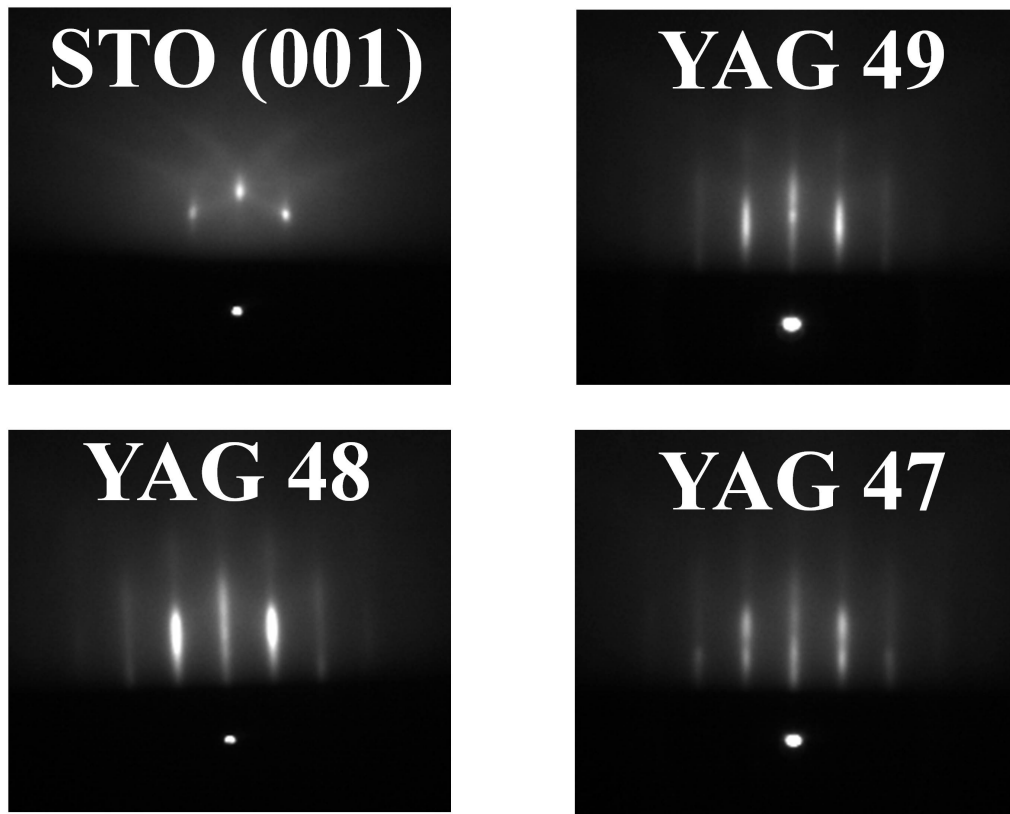


Figura A.4: Patrones de RHEED de un sustrato de STO (001) y de tres muestras pertenecientes a la serie $t - LMO$.

Bibliografía

- [1] L. Abad, V. Laukhin, S. Valencia, A. Gaup, W. Gudat, L. Balcells, y B. Martínez. Interfacial strain: The driving force for selective orbital occupancy in manganite thin films. *Adv. Funct. Mater.*, 17:3918–3925, 2007.
- [2] M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki, y S. Uchida. Controlled-valence properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$ and $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ studied by soft-x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 46:4511, 1992.
- [3] L. J. Allen, S. D. Findlay, M. P. Oxley, y C. J. Rossouw. Lattice-resolution contrast from a focused coherent electron probe. Part I. *Ultramicroscopy*, 96:47–63, 2003.
- [4] P. W. Anderson y H. Hasegawa. Considerations on double exchange. *Phys. Rev.*, 100:675, 1955.
- [5] M. Arredondo, Q. M. Ramasse, M. Weyland, R. Mahjoub, I. Vrejoiu, D. Hesse, N. D. Browning, M. Alexe, P. Munroe, y V. Nagarajan. Direct evidence for cation non-stoichiometry and cottrell atmospheres around dislocation cores in functional oxide interfaces. *Adv. Mater.*, 22:2430–2434, 2010.
- [6] C. Aruta, C. Adamo, A. Galdi, P. Orgiani, V. Bisogni, N. B. Brookes, J. C. Cezar, P. Thakur, C. A. Perroni, G. De Filippis, V. Cataudella, D. G. Schlom, L. Maritato, y G. Ghiringhelli. Evolution of magnetic phases and orbital occupation in $LaMnO_3/SrMnO_3$ superlattices. *Phys. Rev. B*, 80:140405(R), 2009.
- [7] C. Aruta, M. Angeloni, G. Balestrino, N. G. Boggio, P. G. Medaglia, A. Tebano, B. Davidson, M. Baldini, D. Di Castro, P. Postorino, P. Dore, A. Sidorenko,

- G. Allodi, y R. De Renzi. Preparation and characterization of $LaMnO_3$ thin films grown by pulsed laser deposition. *J. Appl. Phys.*, 100:023910, 2006.
- [8] C. Aruta, G. Ghiringhelli, V. Bisogni, L. Braicovich, N. B. Brookes, A. Tebano, y G. Balestrino. Orbital occupation, atomic moments, and magnetic ordering at interfaces of manganite thin films. *Phys. Rev. B*, 80:014431, 2009.
- [9] C. Aruta, G. Ghiringhelli, A. Tebano, N. G. Boggio, N. B. Brookes, P. G. Medaglia, y G. Balestrino. Strain induced x-ray absorption linear dichroism in $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ thin films. *Phys. Rev. B*, 73:235121, 2006.
- [10] C. Aruta, M. Minola, A. Galdi, R. Ciancio, A. Yu. Petrov, N. B. Brookes, G. Ghiringhelli, L. Maritato, y P. Orgiani. Off-stoichiometry effect on orbital order in A-site manganites probed by x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 86:115132, 2012.
- [11] S. Balevicius, E. E. Törnau, N. Zurauskiene, V. Stankevici, C. Simkevicius, S. Tolvaisiene, V. Plausinaitiene, y A. Abrutis. Magnetoresistance anisotropy of ultrathin epitaxial $La_{0,83}Sr_{0,17}MnO_3$ films. *J. Appl. Phys.*, 122:213901, 2017.
- [12] J. D. Baniecki, T. Shioga, K. Kurihara, y N. Kamehara. Investigation of the importance of interface and bulk limited transport mechanisms on the leakage current of high dielectric constant thin film capacitors. *J. Appl. Phys.*, 94:063923, 2003.
- [13] L. M. Berndt, V. Balbarin, y Y. Suzuki. Magnetic anisotropy and strain states of (001) and (110) colossal magnetoresistance thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 77:2903, 2000.
- [14] R. Bertacco, J. P. Contour, A. Barthélémy, y J. Olivier. Evidence for strontium segregation in $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ thin films grown by pulsed laser deposition: consequences for tunnelling junctions. *Surf. Sci.*, 511:366, 2002.
- [15] R. Bertacco, M. Portalupi, M. Marcon, L. Dupio, F. Ciccacci, M. Bowen, J.P. Contour, y A. Barthélémy. Unoccupied electron states of $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$, volume = 710, year = 2002. *J. Magn. Magn. Mater.*, págs. 242–245.

-
- [16] K. M. Bhutta, J. Schmalhorst, y G. Reiss. Study of MgO tunnel barriers with conducting atomic force microscopy. *J. Magn. Magn. Mater.*, 321:3384, 2007.
- [17] M. Bibes, M. Bowen, A. Barthélémy, A. Anane, K. Bouzehouane, C. Carrétéro, E. Jacquet, J.-P. Contour, y O. Durand. Growth and characterization of tio_2 as a barrier for spin-polarized tunneling. *Appl. Phys. Lett.*, 82:3269, 2003.
- [18] M. Bibes, J. E. Villegas, y A. Barthélémy. Spin-dependent tunneling in magnetic junctions. *Handbook of Magnetic Materials*, 17:1567–2719, 2007.
- [19] M. Bibes, J. E. Villegas, y A. Barthélémy. Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics. *Advances in Physics*, 60:5–84, 2011.
- [20] M. Björck y G. Andersson. Genx: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution. *J. Appl. Crystallogr.*, 40:1174–1178, 2007.
- [21] R. P. Borges, W. Guichard, J. G. Lunney, y J. M. D. Coey F. Ott. Magnetic and electric “dead” layers in $(La_{0,7}Sr_{0,3})MnO_3$ thin films. *J. Appl. Phys.*, 89:3868, 2001.
- [22] H. Boschker, J. Verbeeck, R. Egoavil, S. Bals, G. van Tendeloo, M. Huijben, E. P. Houwman, G. Koster, D. H. A. Blank, y G. Rijnders. Preventing the reconstruction of the polar discontinuity at oxide heterointerfaces. *Adv. Funct. Mater.*, 22:2235–2240, 2012.
- [23] M. Bowen. *Transport Tunnel Polarisé en Spin à l'Etat Solide*. Tesis Doctoral, Université Paris Sud - Paris XI, 2003.
- [24] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, y A. Fert. Nearly total spin polarization in $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ from tunneling experiments. *Appl. Phys. Lett.*, 82:233, 2003.
- [25] A. M. Bratkovsky. Tunneling of electrons in conventional and half-metallic systems: Towards very large magnetoresistance. *Phys. Rev. B*, 56:2344, 1997.
- [26] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, y J. M. Rowell. Tunneling conductance of asymmetrical barriers. *J. Appl. Phys.*, 41:1915, 1970.

- [27] F.Y. Bruno, M.N. Grisolia, C. Visani, S. Valencia, M. Varela, R. Abrudan, J. Tornos, A. Rivera-Calzada, A.A. Ünal, S.J. Pennycook, Z. Sefrioui, C. Leon, J.E. Villegas, J. Santamaria, A. Barthélémy, y M. Bibes. Insight into spin transport in oxide heterostructures from interface-resolved magnetic mapping. *Nat. Commun.*, 6:6306, 2015.
- [28] P. Bruno y C. Chappert. Ruderman-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling. *Phys. Rev. B*, 46:261–270, 1992.
- [29] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, y J. M. MacLaren. Spin-dependent tunneling conductance of $Fe|MgO|Fe$ sandwiches. *Phys. Rev. B*, 63:054416, 2001.
- [30] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, y X. Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70:694, 1993.
- [31] S. J. Carreira, M. H. Aguirre, J. Briatico, E. Weschke, y L. B. Steren. Tuning the interfacial charge, orbital, and spin polarization properties in $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/La_{1-x}Sr_xMnO_3$ bilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 112:032401, 2018.
- [32] S. J. Carreira, L. A. Felix, M. Sirena, G. Alejandro, y L. B. Steren. Thermally assisted interlayer magnetic coupling through $Ba_{0,95}Sr_{0,05}TiO_3$ barriers. *Appl. Phys. Lett.*, 109:062402, 2016.
- [33] H. Chen y A. Millis. Charge transfer driven emergent phenomena in oxide heterostructures. *J. Phys. Condens. Matter*, 29:243001, 2017.
- [34] J. Chen, L. Hu, W. J. Lu, B. Yuan, K. J. Zhang, J. M. Dai, y Y. P. Sun. Tuning of transport and magnetic properties in epitaxial $LaMnO_{3+\delta}$ thin films. *Adv. Cond. Matter Phys.*, 2014:218494, 2014.
- [35] X. J. Chen, S. Soltan, H. Zhang, y H.-U. Habermeier. Strain effect on electronic transport and ferromagnetic transition temperature in $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_3$ thin films. *Phys. Rev. B*, 65:174402, 2002.
- [36] Y. Chen. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectron. Eng.*, 135:57–72, 2002.

-
- [37] Jaewu Choi, Jiandi Zhang, S.-H. Liou, P. A. Dowben, y E. W. Plummer. Surfaces of the perovskite manganites $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 59:13453, 1999.
- [38] W. S. Choi, Z. Marton, S. Y. Jang, S. J. Moon, B. C. Jeon, J. H. Shin, S. S. A. Seo, T. W. Noh, K. Myung-Whun, y H. N. Lee. Effects of oxygen-reducing atmosphere annealing on $LaMnO_3$ epitaxial thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42:165401, 2009.
- [39] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, UK, 2009.
- [40] J. M. D. Coey, M. Viret, y S. von Molnár. Mixed-valence manganites. *Adv. Phys.*, 48:167–293, 1999.
- [41] V. Da Costa, Y. Henry, F. Bardou, M. Romeo, y K. Ounadjela. Experimental evidence and consequences of rare events in quantum tunneling. *Eur. Phys. J. B*, 13:297–303, 2000.
- [42] B. Cui, C. Song, F. Li, G. Y. Wang, H. J. Mao, J. J. Peng, F. Zeng, y F. Pan. Tuning the entanglement between orbital reconstruction and charge transfer at a film surface. *Sci. Rep.*, 4:4206, 2014.
- [43] C. Cui y T. A. Tyson. Correlations between pressure and bandwidth effects in metal-insulator transitions in manganites. *Appl. Phys. Lett.*, 84:942, 2004.
- [44] Z. Cui. *Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits*. Springer, 2017.
- [45] B. D. Cullity y C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, 2008.
- [46] B. Dabrowski, X. Xiong, Z. Bukowski, R. Dybziński, P. W. Klamut, J. E. Siewenie, O. Chmaissem, J. Shaffer, C. W. Kimball, J. D. Jorgensen, y S. Short. Structure-properties phase diagram for $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$). *Phys. Rev. B*, 60:7006, 1999.
- [47] E. Dagotto, T. Hotta, y A. Moreo. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Phys. Rep.*, 344:1–153, 2001.

- [48] A. de Andrés, N. Biškup, M. García-Hernández, y Y. M. Mukovskii. Anisotropy, orbital order, and colossal electroresistance in untwinned $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_3$ single crystals. *Physical Review B*, 79:014437, 2009.
- [49] P. G. de Gennes. Effects of double exchange in magnetic crystals. *Phys. Rev.*, 118:141, 1960.
- [50] M. P. de Jong, I. Bergenti, W. Osikowicz, R. Friedlein, V. A. Dediu, C. Taliani, y W. R. Salaneck. Valence electronic states related to mn^{2+} at $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ surfaces characterized by resonant photoemission. *Phys. Rev. B*, 73:052403, 2006.
- [51] M. C. Dekker, A. Herklotz, L. Schultz, M. Reibold, K. Vogel, M. D. Biegalski, H. M. Christen, y K. Dörr. Magnetoelastic response of $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ superlattices to reversible strain. *Phys. Rev. B*, 84:054463, 2011.
- [52] Joonghoe Dho, Y. N. Kim, Y. S. Hwang, J. C. Kim, y N. H. Hur. Strain-induced magnetic stripe domains in $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 82:1434, 2003.
- [53] Kathrin Dörr. Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39:R125–R150, 2006.
- [54] Hani Dulli, P. A. Dowben, S.-H. Liou, y E. W. Plummer. Surface segregation and restructuring of colossal-magnetoresistant manganese perovskites $La_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 62:14629(R), 2000.
- [55] R. F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Springer, 2011.
- [56] J. B. A. A Elemans, B. Van Laar, K. R. Van Der Veen, y B. O. Loopstra. The crystallographic and magnetic structures of $La_{1-x}Ba_xMn_{1-x}Me_xO_3$ (Me = Mn or Ti). *J. Solid State Chem*, 3:238–242, 1971.
- [57] Z. Fang, I. V. Solovyev, y K. Terakura. Phase diagram of tetragonal manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3169, 2000.

- [58] Y. Feng, K. J. Jin, L. Gu, X. He, C. Ge, Q. H. Zhang, M. He, Q. L. Guo, Q. Wan, M. He, H. B. Lu, y G. Yang. Insulating phase at low temperature in ultrathin $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ films. *Sci. Rep.*, 6:22382, 2016.
- [59] S. D. Findlay, M. P. Oxleya, S. J. Pennycook, y L. J. Allen. Modelling imaging based on core-loss spectroscopy in scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 104:126–140, 2005.
- [60] T. Fixa, V. Da Costa, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, y A. Dinia. High quality $SrTiO_3$ tunnel barrier obtained by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 91:083104, 2007.
- [61] J. Fontcuberta, B. Martínez, A. Seffar, S. Piñol, J. L. García-Muñoz, y X. Obradors. Colossal magnetoresistance of ferromagnetic manganites: Structural tuning and mechanisms. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1122, 1996.
- [62] B. H. Frazer, B. Gilbert, B. R. Sonderegger, y G. De Stasio. The probing depth of total electron yield in the sub-keV range: TEY-XAS and X-PEEM. *Surf. Sci.*, 537:257204, 2003.
- [63] M. Galbiati. *Molecular Spintronics*. Springer, 2016.
- [64] A. Galdi, C. Aruta, P. Orgiani, N. B. Brookes, G. Ghiringhelli, M. Moretti Sala, R. V. K. Mangalam, W. Prellier, U. Lüders, y L. Maritato. Magnetic properties and orbital anisotropy driven by mn^{2+} in nonstoichiometric $La_xMnO_{3-\delta}$ thin films. *Phys. Rev. B*, 83:064418, 2011.
- [65] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthélémy, M. Bowen, E. Jacquet, J.-P. Contour, y A. Fert. Temperature dependence of the interfacial spin polarization of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 69:052403, 2004.
- [66] J. Garcia-Barriocanal, J. C. Cezar, F. Y. Bruno, P. Thakur, N. B. Brookes, C. Utfeld, A. Rivera-Calzada, S. R. Giblin, J. W. Taylor, J. A. Duffy, S. B. Dugdale, T. Nakamura, K. Kodama, C. Leon, S. Okamoto, y J. Santamaria. Spin and orbital Ti magnetism at $LaMnO_3/SrTiO_3$ interfaces. *Nat. Commun.*, 1:82, 2010.

- [67] V. Goldschmidt. *Geochemistry*. Oxford University Press, 1958.
- [68] J. B. Goodenough. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites $[La,M(II)]MnO_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 100:564, 1955.
- [69] R. Y. Gu, L. Sheng, y C. S. Ting. Quantum spin assisted tunneling in half-metallic manganite tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 63:220406(R), 2001.
- [70] A. Gupta, G. Q. Gong, Gang Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, y J. Z. Sun. Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films. *Phys. Rev. B*, 54:15629(R), 1996.
- [71] A. M. Haghiri-Gosnet y J. P. Renard. *CMR* manganites: physics, thin films and devices. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36:R127–R150, 2003.
- [72] S. W. Han, J.-S. Kang, K. H. Kim, J. D. Lee, J. H. Kim, S. C. Wi, C. Mitra, P. Raychaudhuri, S. Wirth, K. J. Kim, B. S. Kim, J. I. Jeong, S. K. Kwon, y B. I. Min. Photoemission and x-ray absorption spectroscopy study of electron-doped colossal magnetoresistive manganite $La_{0,7}Ce_{0,3}MnO_3$ films. *Phys. Rev. B*, 69:104406, 2004.
- [73] S. A. Hayward y E. K. H. Salje. Cubic-tetragonal phase transition in $emphSrTiO_3$ revisited: Landau theory and transition mechanism. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 68:501–522, 1999.
- [74] S. J. Hibble, S. P. Cooper, A. C. Hannon, I. D. Fawcett, y M. Greenblatt. Local distortions in the colossal magnetoresistive manganates $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$. *J. Phys. Condens. Matter*, págs. 9221–9238.
- [75] M. Hosomi, H. Yamagishi, T. Yamamoto, K. Bessho, Y. Higo, K. Yamane, H. Yamada, M. Shoji, H. Hachino, C. Fukumoto, H. Nagao, y H. Kano. A novel nonvolatile memory with spin torque transfer magnetization switching: Spin-ram. En *Tech. Dig. IEDM*. 2005.
- [76] Y. S. Hou, H. J. Xiang, y X. G. Gong. Intrinsic insulating ferromagnetism in manganese oxide thin films. *Phys. Rev. B*, 89:064415, 2014.

- [77] E. P. Houwman, G. Maris, G. M. De Luca, N. Niermann, G. Rijnders, D. H. A. Blank, y S. Speller. Out-of-plane magnetic domain structure in a thin film of $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ on $SrTiO_3$ (001) observed by magnetic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 77:184412, 2008.
- [78] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, y R. Kilaas. Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy*, 74:131–146, 1998.
- [79] D. J. Huang, W. B. Wu, G. Y. Guo, H.-J. Lin, T. Y. Hou, C. F. Chang, C. T. Chen, A. Fujimori, T. Kimura, H. B. Huang, A. Tanaka, y T. Jo. Orbital ordering in $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ studied by soft x-ray linear dichroism. *Phys. Rev. Lett.*, 92:087202, 2004.
- [80] M. Huijben, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, y R. Ramesh. Critical thickness and orbital ordering in ultrathin $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ films. *Phys. Rev. B*, 78:094413, 2008.
- [81] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, y Y. Tokura. Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nat. Mater.*, 11:103–113, 2012.
- [82] H. Ikeno, F. M. F. de Groot, E. Stavitski, y Isao Tanaka. Multiplet calculations of $l_{2,3}$ x-ray absorption near-edge structures for $3d$ transition-metal compounds. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:104208, 2009.
- [83] Gatan Inc. *EELS Analysis User's Guide*, 2003.
- [84] Keithley Instruments Inc. *Model 6220 DC Current Source Model 6221 AC and DC Current Source User's Manual*, 2005.
- [85] I. C. Infante, F. Sánchez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, S. Estradé, F. Peiró, J. Arbiol, V. Laukhin, y J. P. Espinós. Elastic and orbital effects on thickness-dependent properties of manganite thin films. *Phys. Rev. B*, 76:224415, 2007.
- [86] I. C. Infante, F. Sánchez, V. Laukhin, A. Pérez del Pino, y J. Fontcuberta. Functional characterization of $SrTiO_3$ tunnel barriers by conducting atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 89:172506, 2006.

- [87] Y. Ishii, H. Yamada, H. Sato, H. Akoh, Y. Ogawa, M. Kawasaki, y Y. Tokura. Improved tunneling magnetoresistance in interface engineered $(La,Sr)MnO_3$ junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 89:042509, 2006.
- [88] M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, y Y. Tokura. Atomically defined epitaxy and physical properties of strained $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ films. *Appl. Phys. Lett.*, 73:2497, 1998.
- [89] M. Izumi, Y. Ogimoto, T. Manako, M. Kawasaki, y Y. Tokura. Interface effect and its doping dependence in $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3/SrTiO_3$ superlattices. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 71:2621–2624, 2002.
- [90] M. Izumi, Y. Ogimoto, Y. Okimoto, T. Manako, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, M. Kawasaki, y Y. Tokura. Insulator-metal transition induced by interlayer coupling in $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3/SrTiO_3$ superlattices. *Phys. Rev. B*, 64:064429, 2001.
- [91] F. Jia-Feng, Z. Kun, H. Yan-Hong, Z. Jian-Gao, H. Xiu-Feng, Z. Wen-Shan, y W. Hong-Kuen. Magnetotransport properties of $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3/La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ bilayers. *Chinese Phys.*, 14:1879, 2005.
- [92] G. H. Jonker y J. H. Van Santen. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16:337–349, 1950.
- [93] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett. A*, 54:225–226, 1975.
- [94] J. Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *J. Phys. Chem. Solids*, 10:87–98, 1959.
- [95] T. Kasuya. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on zener's model. *Prog. Theory Phys.*, 16:45–54, 1956.
- [96] J. J. Kavich, M. P. Warusawithana, J. W. Freeland, P. Ryan, X. Zhai, R. H. Kodama, y J. N. Eckstein. Nanoscale suppression of magnetization at atomi-

- cally assembled manganite interfaces: XMCD and XRMS measurements. *Phys. Rev. B*, 76:014410, 2007.
- [97] H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota, y H. Yoshizawa. Canted antiferromagnetism in an insulating lightly doped $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ with $x \approx 0.17$. *Phys. Rev. B*, 53:2202, 1996.
- [98] H. S. Kim y H. M. Christen. Controlling the magnetic properties of $LaMnO_3$ thin films on $SrTiO_3$ (100) by deposition in a O_2/Ar gas mixture. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22:146007, 2010.
- [99] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 1996.
- [100] Y. Konishi, Z. Fang, M. Izumi, T. Manako, M. Kasai, H. Kuwahara, M. Kawasaki, K. Terakura, y Y. Tokura. OrbitalStateMediated PhaseControl of Manganites. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 68:3790–3793, 1999.
- [101] L. Fitting Kourkoutis, J. H. Song, H. Y. Hwang, y D. A. Muller. Microscopic origins for stabilizing room-temperature ferromagnetism in ultrathin manganite layers. *PNAS*, 107:11682–11685, 2010.
- [102] D. Kumar, J. Sankar, J. Narayan, R. K. Singh, y A. K. Majumdar. Low-temperature resistivity minima in colossal magnetoresistive $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ thin films. *Phys. Rev. B*, 65:094407, 2002.
- [103] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, y W. Hayes. Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$. *Physica B*, 155:362, 1989.
- [104] R. Laiho, K. G. Lisunov, E. Lahderanta, M. L. Shubnikov, Yu P. Stepanov, P. A. Petrenko, A. Khokhulin, y V. S. Zakhvalinskii. Variable-range hopping conductivity and structure of density of localized states in $LaMnO_{3+\delta}$ under pressure. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:10291–10302, 2006.
- [105] R. Laiho, K. G. Lisunov, E. Lahderanta, V. S. Stamov, V. S. Zakhvalinskii, Ph. Colomban, P. A. Petrenko, y Yu P. Stepanov. Lattice distortions, magnetore-

- sistance and hopping conductivity in $LaMnO_{3+\delta}$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:105–118, 2005.
- [106] J. I. Langford y A. J. C. Wilson. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Cryst.*, 11:102–113, 1978.
- [107] H.-S. Lee y H.-H. Park. Band structure analysis of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ perovskite manganite using a synchrotron. *Adv. Cond. Matter. Phys.*, 2015:746475, 2015.
- [108] J.-S. Lee, D. A. Arena, P. Yu, C. S. Nelson, R. Fan, C. J. Kinane, S. Langridge, M. D. Russell, R. Ramesh, y C.-C. Kao. Hidden magnetic configuration in epitaxial $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ films. *Phys. Rev. Lett.*, 105:257404, 2010.
- [109] P. A. Lee y T. V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Rev. Mod. Phys.*, 57:287, 1985.
- [110] J. Li, W. Peng, K. Chen, P. Wang, H. Chu, Y. Chen, y D. Zheng. Growth and *in situ* high-pressure reflection high energy electron diffraction monitoring of oxide thin films. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.*, 56:2312–2326, 2013.
- [111] X. Li, I. Lindfors-Vrejoiu, M. Ziese, A. Gloter, y P. A. van Aken. Impact of interfacial coupling of oxygen octahedra on ferromagnetic order in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$ heterostructures. *Phys. Rev. B*, 7:40068, 2017.
- [112] Zhaoliang Liao, Fengmiao Li, Peng Gao, Lin Li, Jiandong Guo, Xiaoqing Pan, R. Jin, E. W. Plummer, y Jiandi Zhang. Origin of the metal-insulator transition in ultrathin films of $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$. *Phys. Rev. B*, 92:125123, 2015.
- [113] T. Lippert. *Photon-based Nanoscience and Nanobiotechnology*. Springer, Amsterdam, 2006.
- [114] Y. Liu y X. Ke. Interfacial magnetism in complex oxide heterostructures probed by neutrons and x-rays. *J. Phys.: Condens. Matter*, 27:373003, 2015.
- [115] M. Lorenz, M. S. Ramachandra Rao, T. Venkatesan, E. Fortunato, P. Barquinha, R. Branquinho, D. Salgueiro, R. Martins, E. Carlos, A. Liu, F. K. Shan,

- M. Grundmann, H. Boschker, J. Mukherjee, M. Priyadarshini, N. DasGupta, D. J. Rogers, F. H. Teherani, E. V. Sandana, P. Bove, K. Rietwyk, A. Zaban, A. Veziridis, A. Weidenkaff, M. Muralidhar, M. Murakami, S. Abel, J. Fompeyrine, J. Zuniga-Perez, R. Ramesh, N. A. Spaldin, S. Ostanin, V. Borisov, I. Mertig, V. Lazenka, G. Srinivasan, W. Prellier, M. Uchida, M. Kawasaki, R. Pentcheva, P. Gegenwart, F. Miletto Granozio, J. Fontcuberta, y N. Pryds. The 2016 oxide electronic materials and oxide interfaces roadmap. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 49:433001, 2016.
- [116] Yu Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, Gang Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, y V. P. Dravid. Large magnetotunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 54:R8357, 1996.
- [117] A. H. MacDonald, T. Jungwirth, y M. Kasner. Temperature dependence of itinerant electron junction magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, 81:705, 1998.
- [118] N. Mannella, A. Rosenhahn, M. Watanabe, B. Sell, A. Nambu, S. Ritchey, E. Arenholz, A. Young, Y. Tomioka, y C. S. Fadley. Temperature-dependent x-ray absorption spectroscopy of colossal magnetoresistive perovskites. *Phys. Rev. B*, 71:125117, 2005.
- [119] L. Maritato, C. Adamo, C. Barone, G. M. De Luca, A. Galdi, P. Orgiani, y A. Yu. Petrov. Low-temperature resistivity of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ ultra thin films: Role of quantum interference effects. *Phys. Rev. B*, 73:094456, 2006.
- [120] I. Markov y S. Stoyanov. Mechanisms of epitaxial growth. *Contemp. Phys*, 28:267, 1987.
- [121] I. Marozau, P. T. Das, M. Dobeli, J. G. Storey, M. A. Uribe-Laverde, S. Das, C. Wang, M. Rossle, y C. Bernhard. Influence of la and mn vacancies on the electronic and magnetic properties of $LaMnO_3$ thin films grown by pulsed laser deposition. *Phys. Rev. B*, 89:174422, 2014.
- [122] Z. Marton, S. Seok, A. Seo, T. Egami, y H. Nyung Lee. Growth control of

- stoichiometry in $LaMnO_3$ epitaxial thin films by pulsed laser deposition. *J. Cryst. Growth*, 312:2923–2927, 2010.
- [123] M. Mathews, F. M. Postma, J. C. Lodder, R. Jansen, G. Rijnders, y D. H. A. Blank. Step-induced uniaxial magnetic anisotropy of $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 87:242507, 2005.
- [124] T. Matou, K. Takeshima, Le D. Anh, M. Seki, H. Tabata, M. Tanaka, y S. Ohya. Reduction of the magnetic dead layer and observation of tunneling magnetoresistance in $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ -based heterostructures with a $LaMnO_3$ layer. *Appl. Phys. Lett.*, 110:212406, 2017.
- [125] J.-L. Maurice, F. Pailloux, A. Barthélémy, D. Imhoff O. Durand, R. Lyonnet, A. Rocher, y J.-P. Contour. Strain relaxation in the epitaxy of $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3$ grown by pulsed-laser deposition on $SrTiO_3(001)$. *Philos. Mag.*, 83:3201–3224, 2003.
- [126] T. T. Mayeshiba y D. D. Morgan. Factors controlling oxygen migration barriers in perovskites. *Solid State Ion.*, 296:71–77, 2016.
- [127] W. H. Meiklejohn y C. P. Bean. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, 102:1413, 1956.
- [128] A. J. Millis, T. Darling, y A. Migliori. Quantifying strain dependence in “colossal” magnetoresistance manganites. *J. Appl. Phys.*, 83:1588, 1998.
- [129] C. Mitra, Z. Hu, P. Raychaudhuri, S. Wirth, S. I. Csiszar, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, y L. H. Tjeng. Direct observation of electron doping in $La_{0,7}Ce_{0,3}MnO_3$ using x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 67:092404, 2003.
- [130] C. Mitterbauer, G. Kothleitner, W. Grogger, H. Zandbergen, B. Freitag, P. Tie-meijer, y F. Hofer. Electron energy-loss near-edge structures of $3d$ transition metal oxides recorded at high-energy resolution. *Ultramicroscopy*, 96:469–480, 2003.

- [131] J. S. Moodera, J. Nowak, y R. J. M. van de Veerdonk. Interface magnetism and spin wave scattering in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2941, 1998.
- [132] O. Morán, R. Hott, K. Grube, D. Fuchs, R. Schneider, E. Baca, W. Saldañriaga, y P. Prieto. Correlation of conductivity and magnetization in epitaxial $La_{0,67}Ca_{0,33}MnO_3$ thin films. *J. Appl. Phys.*, 95:6239, 2004.
- [133] D. A. Muller, L. Fitting Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby, y O. L. Krivanek. Atomic-scale chemical imaging of composition and bonding by aberration-corrected microscopy. *Science*, 319:1073–1076, 2008.
- [134] J. A. Mundy, Y. Hikita, T. Hidaka, T. Yajima, T. Higuchi, H. Y. Hwang, D. A. Muller, y L. F. Kourkoutis. Visualizing the interfacial evolution from charge compensation to metallic screening across the manganite metal–insulator transition. *Nat. Commun.*, 5:3464, 2014.
- [135] B. R. K. Nanda y S. Satpathy. Magnetic and orbital order in $LaMnO_3$ under uniaxial strain: A model study. *Phys. Rev. B*, 81:174423, 2010.
- [136] L. Néel. Magnetisme-sur un nouveau mode de couplage entre les animantations de deux couches minces ferromagnetiques. *C. R. Acad. Sci.*, 255:1676, 1962.
- [137] J. Nogués y I. K. Schuller. Exchange bias. *J. Magn. Magn. Mater.*, 192:203–232, 1999.
- [138] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, y Y. Kubo. Tunneling magnetoresistance at up to 270 k in $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3/SrTiO_3/La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ junctions with 1.6-nm-thick barriers. *Appl. Phys. Lett.*, 74:290, 1999.
- [139] P. Orgiani, C. Aruta, R. Ciancio, A. Galdi, y L. Maritato. Enhanced transport properties in $La_xMnO_{3+\delta}$ thin films epitaxially grown on $SrTiO_3$ substrates: The profound impact of the oxygen content. *Appl. Phys. Lett.*, 95:013510, 2009.

- [140] P. Orgiani, A. Galdi, C. Aruta, V. Cataudella, G. De Filippis, C. A. Perroni, V. Marigliano Ramaglia, R. Ciancio, N. B. Brookes, M. Moretti Sala, G. Ghiringhelli, y L. Maritato. Multiple double-exchange mechanism by mn^{2+} doping in manganite compounds. *Phys. Rev. B*, 82:205122, 2010.
- [141] J.-H. Park, T. Kimura, y Y. Tokura. Competition between lattice distortion and charge dynamics for the charge carriers of double-layered manganites. *Phys. Rev. B*, 58:13330(R), 1998.
- [142] S. S. P. Parkin, N. More, y K. P. Roche. Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: *Co/Ru*, *Co/Cr*, and *Fe/Cr*. *Phys. Rev. Lett.*, 64:2304, 1990.
- [143] L. G. Parratt. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Phys. Rev.*, 95:359, 1954.
- [144] M. Pavone, A. B. Muñoz-García, A. M. Ritzmann, y E. A. Carter. First-principles study of lanthanum strontium manganite: insights into electronic structure and oxygen vacancy formation. *J. Phys. Chem. C*, 118:13346, 2014.
- [145] J. J. Peng, C. Song, B. Cui, F. Li, H. J. Mao, Y. Y. Wang, G. Y. Wang, y F. Pan. Exchange bias in a single $LaMnO_3$ film induced by vertical electronic phase separation. *Phys. Rev. B*, 89:165129, 2014.
- [146] J. J. Peng, C. Song, F. Li, Y. D. Gu, G. Y. Wang, y F. Pan. Restoring the magnetism of ultrathin $LaMnO_3$ films by surface symmetry engineering. *Phys. Rev. B*, 94:214404, 2016.
- [147] R. Peng, H. C. Xu, M. Xia, J. F. Zhao, X. Xie, D. F. Xu, B. P. Xie, y D. L. Feng. Tuning the dead-layer behavior of $La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3/SrTiO_3$ via interfacial engineering. *Appl. Phys. Lett.*, 104:042509, 2014.
- [148] P. Perna, C. Rodrigo, E. Jiménez, N. Mikuszeit, F. J. Teran, L. Méchin, J. Camarero, y R. Miranda. Magnetization reversal in half metallic $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ films grown onto vicinal surfaces. *J. Appl. Phys.*, 109:07B107, 2011.

-
- [149] D. Pesquera, A. Barla, M. Wojcik, E. Jedryka, F. Bondino, E. Magnano, S. Nappini, D. Gutiérrez, G. Radaelli, G. Herranz, F. Sánchez, y J. Fontcuberta. Strain-driven orbital and magnetic orders and phase separation in epitaxial half-doped manganite films for tunneling devices. *Phys. Rev. Appl.*, 6:034004, 2016.
- [150] D. Pesquera, G. Herranz, A. Barla, E. Pellegrin, F. Bondino, E. Magnano, F. Sanchez, y J. Fontcuberta. Surface symmetry-breaking and strain effects on orbital occupancy in transition metal perovskite epitaxial films. *Nat. Commun.*, 3:1189, 2012.
- [151] C. Piamonteze, P. Miedema, y F. M. F. de Groot. Accuracy of the spin sum rule in XMCD for the transition-metal L edges from manganese to copper. *Phys. Rev. B*, 80:184410, 2009.
- [152] R. Prasad, H. K. Singh, M. P. Singh, W. Prellier, P. K. Siwach, y A. Kaur. Thickness dependent transport properties of compressively strained $La_{0,88}Sr_{0,12}MnO_3$ ultrathin films. *J. Appl. Phys.*, 103:083906, 2008.
- [153] R. Prasad, M. P. Singh, W. Prellier, P. K. Siwach, R. Rawat, A. Kaur, y H. K. Singh. Comparative study of transport properties of compressively strained epitaxial and polycrystalline $La_{0,88}Sr_{0,12}MnO_3$ thin films. *Phys. Status Solidi*, 246:1662–1673, 2009.
- [154] S. T. Purcell, W. Folkerts, M. T. Johnson, N. W. E. McGee, K. Jager, J. aan de Stegge, W. B. Zeper, W. Hoving, y P. Grünberg. Oscillations with a period of two cr monolayers in the antiferromagnetic exchange coupling in a (001) $fe/cr/fe$ sandwich structure. *Phys. Rev. Lett.*, 67:903, 1991.
- [155] A. P. Ramirez. Colossal magnetoresistance. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:8171–8199, 1997.
- [156] F. S. Razavi, G. Gross, H.-U. Habermeier, O. Lebedev, S. Amelinckx, G. Van Tendeloo, y A. Vigliante. Epitaxial strain induced metal insulator transition in $La_{0,9}Sr_{0,1}MnO_3$ and $La_{0,88}Sr_{0,1}MnO_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 76:155, 2000.

- [157] T. Riedl, T. Gemming, W. Gruner, J. Acker, y K. Wetzig. Determination of manganese valency in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ using elnes in the (s)tem. *Micron*, 38:224–230, 2007.
- [158] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard, y A. Revcolevschi. Neutron-diffraction study of the jahn-teller transition in stoichiometric $LaMnO_3$, volume = 57, year = 1998. *Phys. Rev. B*, pág. R3189(R).
- [159] J. Roqueta, A. Pomar, L. Balcells, C. Frontera, S. Valencia, R. Abrudan, B. Bozzo, Z. Konstantinovic, J. Santiso, y B. Martínez. Strain-engineered ferromagnetism in $LaMnO_3$ thin films. *Cryst. Growth Des.*, 15:5332–5337, 2015.
- [160] M. A. Ruderman y C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.*, 96:99–102, 1954.
- [161] M. B. Salamon y M. Jaime. Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Rev. Mod. Phys.*, 73:583, 2001.
- [162] M. C. Sanchez, J. Blasco, J. García, J. Stankiewicz, J. M. De Teresa, y M. R. Ibarra. Study of structural, magnetic, and electrical properties of $La_{2/3}Sr_{1/3}Mn_{1-x}In_xO_3$ perovskites. *J. Solid State Chem.*, 138:226–231, 1998.
- [163] M. K. Sanyal, S. K. Sinha, K. G. Huang, y B. M. Ocko. X-ray-scattering study of capillary-wave fluctuations at a liquid surface. *Phys. Rev. Lett.*, 66:628, 1991.
- [164] J. F. Scott. Questions of effective masses in ferroelectric fets. *Integr. Ferroelectr.*, 42:1, 2002.
- [165] B. I. Shklovskii y Efros A. L. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [166] J. G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.*, 34:1793, 1963.
- [167] J. G. Simmons. Conduction in thin dielectric films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4:613, 1971.

-
- [168] M. Sirena. Roughness influence in the barrier quality of ferroelectric/ferromagnetic tunnel junctions, model, and experiments. *J. Appl. Phys.*, 110:063923, 2011.
- [169] M. Sirena, E. Kaul, M. B. Pedreros, C. A. Rodriguez, J. Guimpel, y L. B. Steren. Structural, magnetic and electrical properties of ferromagnetic/ferroelectric multilayers. *J. Appl. Phys.*, 109:123920, 2011.
- [170] J. C. Slonczewski. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Phys. Rev. B*, 39:6995, 1989.
- [171] I. Solovyev, N. Hamada, y K. Terakura. Crucial role of the lattice distortion in the magnetism of $LaMnO_3$, volume = 76, year = 1996. *Phys. Rev. Lett.*, pág. 4825.
- [172] T. G. Sparrow, B. G. Williams, C. N. R. Rao, y J. M. Thomas. l_3/l_2 white-line intensity ratios in the electron energy-loss spectra of 3d transition-metal oxides. *Chem. Phys. Lett.*, 108:547–550, 1984.
- [173] E. Stavitski y F. M. F. de Groot. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges. *Micron*, 41:687–694, 2007.
- [174] K. Steenbeck y R. Hiergeist. Magnetic anisotropy of ferromagnetic $La_{0,7}(Sr,Ca)_{0,3}MnO_3$ epitaxial films. *Appl. Phys. Lett.*, 75:1778, 1999.
- [175] L.B. Steren, M. Sirena, y J. Guimpel. Substrate influence on the magnetoresistance and magnetic order in $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ films. *J. Magn. Magn. Mater.*, 211:28–34, 2000.
- [176] R. Stratton. Volt-current characteristics for tunneling through insulating films. *J. Phys. Chem. Solids*, 23:1177, 1962.
- [177] J. Z. Sun, D. W. Abraham, R. A. Rao, y C. B. Eom. Thickness-dependent magnetotransport in ultrathin manganite films. *Appl. Phys. Lett.*, 74:3017, 1999.

- [178] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Yu Lu, G. Q. Gong, y Gang Xiao. Observation of large low-field magnetoresistance in trilayer perpendicular transport devices made using doped manganate perovskites. *Appl. Phys. Lett.*, 69:3266, 1996.
- [179] J. Z. Sun, D. W. Abraham K. Roche, y S. S. P. Parkin. Temperature and bias dependence of magnetoresistance in doped manganite thin film trilayer junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 73:1008, 1998.
- [180] Y. Suzuki, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, T. Siegrist, R. B. van Dover, A. Asamitsu, y Y. Tokura. Magnetic anisotropy of doped manganite thin films and crystals. *J. Appl. Phys.*, 83:7064, 1998.
- [181] T. Taniuchi, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Wakita, T. Yokoya, M. Kubota, K. Ono, H. Akinaga, M. Lippmaa, M. Kawasaki, y H. Koinuma. Observation of step-induced magnetic domain formation in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ thin films by photoelectron emission microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 89:112505, 2006.
- [182] A. Tebano, C. Aruta, S. Sanna, P. G. Medaglia, G. Balestrino, A. A. Sidorenko, R. De Renzi, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, V. Bisogni, y N. B. Brookes. Evidence of orbital reconstruction at interfaces in ultrathin $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ films. *Phys. Rev. Lett.*, 100:137401, 2008.
- [183] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, y P. Seneor. Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions. *Science*, 286:507–509, 1999.
- [184] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, y G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1943, 1992.
- [185] Y. Tokura y N. Nagaosa. Orbital physics in transition-metal oxides. *Science*, 462:288, 2000.
- [186] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, y N. Furukawa. Giant magnetotransport phenomena in filling-control Kondo lattice system: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63:3931–3935, 1994.

- [187] J. Topfer y J. B. Goodenough. $LaMnO_{3+\delta}$ revisited. *J. Solid State Chem.*, 130:117–128, 1997.
- [188] O. Toulemonde, F. Millange, F. Studer, B. Raveau, J.-H. Park, y C.-T. Chen. Changes in the jahn–teller distortion at the metal–insulator transition in cmr manganites $(Pr,Nd)_{0,7}(Sr,Ca)_{0,3}MnO_3$. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:109–120, 1999.
- [189] Y. T. Tsai, W. J. Chang, S. W. Huang, J.-Y. Lin, J. Y. Lee, J. M. Chen, K. H. Wu, T. M. Uen, Y. S. Gou, y J. Y. Juang. Temperature-dependent x-ray absorption near edge spectroscopy of doped $LaMnO_3$: Ion-size and the jahn–teller distortion effects. *Physica B*, 404:1404–1408, 2009.
- [190] F. Tsui, M. C. Smoak, T. K. Nath, y C. B. Eom. Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial $La_{0,88}Sr_{0,12}MnO_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 76:2421, 2000.
- [191] E. Y. Tsymbal, K. D. Belashchenko, J. P. Velev, S.S. Jaswal, M. van Schilfgaarde, I. I. Oleynik, y D. A. Stewart. Interface effects in spin-dependent tunneling. *Prog. Mater. Sci.*, 52:401–420, 2007.
- [192] E. Yu Tsymbal y D. G. Pettifor. Modelling of spin-polarized electron tunnelling from 3d ferromagnets. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:L411, 1997.
- [193] J. Unguris, R. J. Celotta, y D. T. Pierce. Observation of two different oscillation periods in the exchange coupling of $fe/cr/fe(100)$. *Phys. Rev. Lett.*, 67:140, 1991.
- [194] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, y Y. Tokura. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *Phys. Rev. B*, 51:14103, 1995.
- [195] A. Vailionis, H. Boschker, Z. Liao, J. R. A. Smit, G. Rijnders, M. Huijben, y G. Koster. Symmetry and lattice mismatch induced strain accommodation near and away from correlated perovskite interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 105:131906, 2014.

- [196] S. Valencia, Ll Balcells, J. Fontcuberta, y B. Martínez. Strain-induced charge depletion in $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 82:4531, 2003.
- [197] S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, Ll. Abad, Ll. Balcells, A. Cavallaro, B. Martínez, y F. J. Palomares. Mn valence instability in $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ thin films. *Phys. Rev. B*, 73:104402, 2006.
- [198] S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, Ll. Abad, Ll. Balcells, y B. Martínez. Impact of microstructure on the mn valence of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ thin films. *Phys. Rev. B*, 75:184431, 2007.
- [199] S. Valencia, L. Peña, Z. Konstantinovic, Ll. Balcells, R. Galceran, D. Schmitz, F. Sandiumenge, M. Casanove, y B. Martínez. Intrinsic antiferromagnetic/insulating phase at manganite surfaces and interfaces. *J. Phys.: Condens. Matter*, 26:166001, 2014.
- [200] G. van der Laan y I. W. Kirkman. The $2p$ absorption spectra of $3d$ transition metal compounds in tetrahedral and octahedral symmetry. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:4189, 1992.
- [201] L. J. van der Pauw. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Tech. Rev.*, 20:220, 1958.
- [202] J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, W. L. Ijdo, y D. J. W. Ijdo. Phases in the perovskite-type $LaMnO_{3+\delta}$ solid solution and the $La_2O_3 - Mn_2O_3$ phase diagram. *J. Solid State Chem.*, 114:516–523, 1995.
- [203] M. Varela, M. P. Oxley, W. Luo, J. Tao, M. Watanabe, A. R. Lupini, S. T. Pantelides, y S. J. Pennycook. Atomic-resolution imaging of oxidation states in manganites. *Phys. Rev. B*, 79:085117, 2009.
- [204] A. N. Vasiliev, O. S. Volkova, L. S. Lobanovskii, I. O. Troyanchuk, Z. Hu, L. H. Tjeng, D. I. Khomskii, H.-J. Lin, C. T. Chen, N. Tristan, F. Kretzschmar, R. Klingeler, y B. Büchner. Valence states and metamagnetic phase transition in partially b-site-disordered perovskite $EuMn_{0.5}Co_{0.5}O_3$. *Phys. Rev. B*, 77:104442, 2008.

- [205] C. A. F. Vaz, F. J. Walker, C. H. Ahn, y S. Ismail-Beigi. Intrinsic interfacial phenomena in manganite heterostructures. *J. Phys.: Condens. Matter*, 27:123001, 2015.
- [206] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon, y A. Fert. Low-field colossal magnetoresistance in manganite tunnel spin valves. *Appl. Phys. Lett.*, 39:545, 1997.
- [207] M. Viret, L. Ranno, y J. M. D. Coey. Magnetic localization in mixed-valence manganites. *Phys. Rev. B*, 55:8067, 1997.
- [208] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, y K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskite-like $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$ ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2331, 1993.
- [209] B. Wang, L. You, P. Ren, X. Yin, Y. Peng, B. Xia, L. Wang, X. Yu, S. M. Poh, P. Yang, G. Yuan, L. Chen, A. Rusydi, y J. Wang. Oxygen-driven anisotropic transport in ultra-thin manganite films. *Nat. Comm.*, 4:2778, 2013.
- [210] C. Wang, K.-J Jin, L. Gu, H.-B Lu, S.-M Li, W.-J Zhou, R.-Q Zhao, H.-Z Guo, M. He, y G.-Z Yang. Crucial role played by interface and oxygen content in magnetic properties of ultrathin manganite films. *Appl. Phys. Lett.*, 102:252401, 2013.
- [211] C. Wang, K.-J Jin, L. Gu, H.-B Lu, S.-M Li, W.-J Zhou, R.-Q Zhao, H.-Z Guo, M. He, y G.-Z Yang. Magnetoelectric transport and quantum interference effect in ultrathin manganite films. *Appl. Phys. Lett.*, 104:162405, 2014.
- [212] C. B. Wang, Y. X. Zhu, L. Li, Q. Shen, y L. M. Zhang. Epitaxial growth and transport property of $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ thin films deposited on MgO , $LaAlO_3$ and $SrTiO_3$ substrates. *J. Alloys Compd.*, 693:832–836, 2017.
- [213] X. Renshaw Wang, C. J. Li, W. M. Lü, T. R. Paude, D. P. Leusink, M. Hoek, N. Poccia, A. Vailionis, T. Venkatesan, J. M. D. Coey, E. Y. Tsymbal, Ariando, y H. Hilgenkamp. Imaging and control of ferromagnetism in $LaMnO_3/SrTiO_3$ heterostructures. *Science*, 349:716, 2015.

- [214] Zhi-Hong Wang, G. Cristiani, y H.-U. Habermeier. Uniaxial magnetic anisotropy and magnetic switching in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ thin films grown on vicinal $SrTiO_3$. *Appl. Phys. Lett.*, 82:3731, 2003.
- [215] T. Z. Ward, J. D. Budai, Z. Gai, J. Z. Tischler, Lifeng Yin, y J. Shen. Elastically driven anisotropic percolation in electronic phase-separated manganites. *Nat. Phys.*, 5:885, 2009.
- [216] B. Wiedenhorst, C. Höfener, Yafeng Lu, J. Klein, M. S. R. Rao, B. H. Freitag, W. Mader, L. Alff, y R. Gross. High-resolution transmission electron microscopy study on strained epitaxial manganite thin films and heterostructures. *J. Magn. Magn. Mater.*, 211:16–21, 2000.
- [217] E. O. Wollan y W. C. Koehler. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)La, xCa]MnO_3$. *Phys. Rev.*, 100:545, 1955.
- [218] Hua Wu, C. F. Chang, O. Schumann, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, N. Hollmann, N. B. Brookes, A. Tanaka, M. Braden, L. H. Tjeng, y D. I. Khomskii. Orbital order in $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$: Beyond a common local Jahn-Teller picture. *Phys. Rev. B*, 84:155126, 2011.
- [219] H. Yamada y M. Kawasaki. $LaMnO_3/SrTiO_3$ interfaces with coupled charge-spin-orbital modulation. *Appl. Phys. Lett.*, 89:052506, 2006.
- [220] H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, y Y. Tokura. Engineered interface of magnetic oxides. *Science*, 305:646, 2004.
- [221] X. Yin, M. A. Majidi, X. Chi, P. Ren, L. You, N. Palina, X. Yu, C. Diao, D. Schmidt, B. Wang, P. Yang, M. BH Breese, J. Wang, y A. Rusydi. Unraveling how electronic and spin structures control macroscopic properties of manganite ultra-thin films. *NPG Asia Mater.*, 7:e196, 2015.
- [222] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, y K. Ando. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal $Fe/MgO/Fe$ magnetic tunnel junctions. *Nat. Mater.*, 3:868, 2004.

-
- [223] C. Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. *Phys. Rev.*, 81:440, 1951.
- [224] C. Zener. Interaction between the d -shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.*, 82:403, 1951.
- [225] X. Zhai, L. Cheng, Y. Liu, C. M. Schlepütz, S. Dong, H. Li, X. Zhang, S. Chu, L. Zheng, J. Zhang, A. Zhao, H. Hong, A. Bhattacharya, J. N. Eckstein, y C. Zeng. Correlating interfacial octahedral rotations with magnetism in $(LaMnO_{3+\delta})_N/(SrTiO_3)_N$ superlattices. *Nat. Commun.*, 5:4283, 2014.
- [226] S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley, y S. S. P. Parkin. Quenching of magnetoresistance by hot electrons in magnetic tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 79:3744, 1997.
- [227] J.-G. (Jimmy) Zhu y C. Park. Magnetic tunnel junctions. *Mater. Today*, 9:36, 2006.
- [228] M. Ziese. Searching for quantum interference effects in $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ films on $SrTiO_3$. *Phys. Rev. B*, 68:132411, 2003.
- [229] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, y J.-M. Triscone. Interface physics in complex oxide heterostructures. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2:141–165, 2011.