



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

*Estudio del efecto de las tensiones y del  
acoplamiento magnetoeléctrico en  
heteroestructuras multiferroicas*

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad  
de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas  
por el Lic. **Agustín Gabriel López Pedroso**

Directora de tesis: Dra. Laura Beatriz Steren

Consejera de estudios: Dra. Ana María Llois

*Laboratorio de Nanoestructuras Magnéticas y Dispositivos  
Instituto de Nanociencia y Nanotecnología CNEA-CONICET*

Buenos Aires 2022



# *Estudio del efecto de las tensiones y del acoplamiento magnetoeléctrico en heteroestructuras multiferroicas*

## Resumen

Los óxidos complejos integran el grupo de los denominados Materiales Cuánticos, concepto que ha cobrado un notable interés en los últimos años. Dichos óxidos comenzaron a estudiarse alrededor de los años 50 del siglo pasado, pero recién hace pocas décadas gracias al avance de la ingeniería de materiales nanoestructurados y técnicas de caracterización pudieron descubrirse interesantes propiedades originadas en la estrecha correlación entre los grados de libertad de carga, orbital y espín. Esta relación entre los parámetros permite modificar las propiedades de los óxidos de manera de diseñar materiales artificiales con funcionalidades originales. Dichas funcionalidades permiten que estos materiales puedan satisfacer necesidades específicas de diversas aplicaciones, siendo una de las más prometedoras la utilización de los óxidos complejos en la nueva generación de dispositivos espintrónicos.

Teniendo en consideración que el trabajo realizado durante esta tesis se basó en estudiar la problemática actual de heteroestructuras a base de óxidos junto con las posibles aplicaciones, los objetivos de este trabajo pueden separarse en dos partes. En primer lugar se propuso estudiar las propiedades magneto-eléctricas de películas ultradelgadas de  $\text{CaMnO}_3$  (CMO). Se analizó en particular sistemas sometidos a distintas tensiones a través del empleo de una serie de sustratos monocristalinos con tamaños de red diferentes. El estudio de dichas muestras se realizó mediante una combinación de numerosas técnicas experimentales y cálculos teóricos lo que permitió analizar en gran detalle diversos aspectos de las películas delgadas. Gracias a todas las caracterizaciones realizadas fue posible obtener un panorama muy detallado sobre los efectos de las tensiones y la baja dimensionalidad sobre las propiedades físicas de films ultra delgados de CMO.

El segundo objetivo de la tesis fue el estudio de los efectos de la polarización ferroeléctrica sobre las propiedades magnéticas a través de acoplamientos magnetoeléctricos y magnetoelásticos en multiferroicos artificiales, compuestos por el apilamiento de capas ferroeléctricas y (anti)ferromagnéticas. Para cumplir con dicho objetivo se estudiaron heteroestructuras conformadas por CMO y  $\text{BaTiO}_3$

---

(BTO). Se llevó a cabo un estudio detallado de la estructura cristalina y de las propiedades ferroeléctricas de la heteroestructura para asegurar una alta calidad de las muestras. Los desafíos de estudiar multiferroicos artificiales son numerosos y por lo tanto su estudio resulta desafiante. Se buscó una estrategia original para analizar los cambios en las propiedades magnéticas en el CMO debido a la polarización del BTO y fue a través de la medida de magnetoresistencia Hall de Espín (SMR). Gracias a esta estrategia fue posible medir cambios considerables en la respuesta magnética de las muestras.

Para concluir, en esta tesis se realizó un trabajo integral sobre el estudio de los óxidos complejos nanoestructurados, gracias al cual fue posible analizar en gran detalle los efectos de las tensiones y acoplamiento magnetoelectrico y magnetoelástico en films ultradelgados de CMO y heteroestructuras multiferroicas de CMO/BTO.

Palabras clave: *óxidos complejos, películas delgadas, multiferroicos, espintrónica, interfaces.*



# *Study of the effect of strain and magnetoelectric coupling on multiferroic heterostructures*

## Abstract

Complex oxides are part of a major group known as Quantum Materials, a concept that has gained a great deal of popularity in the last years. These oxides began to be studied around the 50's but only a few decades ago thanks to the advancement of nanostructured materials engineering and characterization techniques it has been possible to discover interesting properties which take advantage of the close correlation among the different degrees of freedom; charge, orbital and spin. This close correlation allows the design of artificial materials with original properties to satisfy specific demands of different applications, being one of the most promising the use of complex oxides in the next generation of spintronics devices.

Taking into consideration that the work done during this thesis was focused on studying the current problematics of complex oxides and their possible applications, the objectives of this work can be divided in two parts. The first objective was to study  $\text{CaMnO}_3$  (CMO) ultrathin films growing by PLD. With the aim of modifying physical properties of these films, different monocrystalline substrates were used to change the strain field across. The most relevant results were obtained using the  $\text{SrTiO}_3$  (STO) and the  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) substrates. To analyze in great detail several aspects of the samples, a combination of numerous experimental techniques were used. Thanks to all the characterizations done it has been possible to get a major understanding about the effects of the strain and low dimensionality in CMO ultrathin films.

The second objective of the thesis was to study the effects of ferroelectric polarization on magnetic properties through magnetoelectric and magnetoelastic couplings in artificial multiferroics, composed by stacking ferroelectric and (anti)ferromagnetic layers. To accomplish this objective, heterostructures made of CMO and  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) were grown. A detailed characterization of the crystal structure and ferroelectric properties were done to ensure the quality of the multiferroic heterostructures. The challenges of studying artificial multiferroics are numerous and therefore their characterization is challenging. To overcome these

---

difficulties an original approach was employed, the utilization of the spin hall magnetoresistance (SMR) as a strategy to measure changes of the magnetic properties of the CMO depending on the polarization of BTO. This strategy proved to be successful and it was possible to observe major changes in the magnetic response of the samples.

To conclude, in this thesis a comprehensive work on the study of nanostructured complex oxides was carried out, thanks to which it was possible to analyze in great detail the effects of strain and magnetoelectric coupling in CMO ultrathin films and CMO/BTO multiferroic heterostructures.

Keywords: *complex oxides, thin films, multiferroics, spintronics, interfaces.*

*A Victoria por estar  
siempre a mi lado.*



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>III</b>
<b>Índice general</b>	<b>VII</b>
<b>Motivación y organización de la tesis</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Óxidos de metales de transición . . . . .	4
1.2. Características generales de los óxidos de tipo perovskita . . . . .	4
1.3. Óxidos magnéticos: Manganitas . . . . .	6
1.3.1. Estructura cristalina . . . . .	7
1.3.2. Diagrama de fases . . . . .	7
1.3.3. Estructura electrónica . . . . .	8
1.3.4. Interacciones magnéticas . . . . .	9
1.3.5. Transporte eléctrico . . . . .	10
1.3.6. Magnetorresistencia en manganitas . . . . .	11
1.4. Óxidos ferroeléctricos . . . . .	12
1.4.1. Características generales del BTO . . . . .	13
1.5. Películas delgadas epitaxiales . . . . .	14
1.5.1. Deformaciones estructurales y tensiones . . . . .	15
1.5.2. Magnetismo y anisotropía magnética . . . . .	17
1.5.3. Efectos de superficie . . . . .	18
1.6. Heteroestructuras . . . . .	19
1.6.1. Heteroestructuras multiferroicas . . . . .	21
1.7. Espintrónica . . . . .	28
1.7.1. Generación de corriente de espín . . . . .	29
1.7.2. Magnetorresistencia hall de espín . . . . .	29
<b>2. Crecimiento de películas delgadas</b>	<b>33</b>
2.1. Tipos de crecimiento de películas delgadas . . . . .	33

2.2.	Características generales de la técnica PLD . . . . .	34
2.2.1.	Láser y fluencia . . . . .	35
2.2.2.	Temperatura del sustrato . . . . .	35
2.2.3.	Atmósfera de depósito . . . . .	36
2.3.	Carrusel de blancos . . . . .	36
2.3.1.	Distancia blanco-sustrato . . . . .	36
2.3.2.	Ventajas y desventajas de la técnica PLD . . . . .	36
<b>3.</b>	<b>Técnicas experimentales</b>	<b>39</b>
3.1.	Difracción de rayos X . . . . .	39
3.2.	Reflectometría de rayos X . . . . .	40
3.3.	Mediciones de propiedades magnéticas . . . . .	42
3.4.	Técnicas de radiación de sincrotrón . . . . .	42
3.4.1.	Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) . . . . .	42
3.5.	Microscopía de fuerza atómica . . . . .	43
3.6.	Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	44
3.7.	RHEED . . . . .	44
3.8.	Mediciones de magneto-transporte . . . . .	46
3.9.	Caracterización ferroeléctrica . . . . .	47
3.9.1.	Preparación de la muestra . . . . .	47
3.9.2.	Contacto eléctrico e instrumental de medición . . . . .	48
3.9.3.	Modos de medición . . . . .	48
<b>4.</b>	<b>Caracterización de películas delgadas de <math>\text{CaMnO}_3</math> crecidas sobre <math>\text{SrTiO}_3</math> (001)</b>	<b>51</b>
4.1.	Crecimiento, optimización y características de las películas delgadas de CMO . . . . .	51
4.2.	Caracterización estructural y topográfica . . . . .	53
4.3.	Espectroscopia de rayos X . . . . .	61
4.4.	Propiedades magnéticas . . . . .	64
4.5.	Propiedades eléctricas . . . . .	70
4.5.1.	Resistividad en función de la temperatura . . . . .	71
4.5.2.	Magnetorresistencia . . . . .	71
4.5.3.	Mediciones de efecto Hall . . . . .	73
4.6.	Conclusiones . . . . .	77
<b>5.</b>	<b>Efectos de tensiones inducidos por sustratos sobre las propiedades físicas de films de <math>\text{CaMnO}_3</math>. Un estudio comparativo.</b>	<b>79</b>
5.1.	Caracterización estructural y topográfica . . . . .	80
5.2.	Espectroscopia de absorción de rayos X . . . . .	84

5.3. Propiedades magnéticas . . . . .	86
5.4. Propiedades eléctricas . . . . .	87
5.4.1. Resistividad en función de la temperatura . . . . .	88
5.4.2. Magnetorresistencia . . . . .	89
5.5. Conclusiones . . . . .	90
<b>6. Heteroestructuras multiferroicas de <math>\text{CaMnO}_3/\text{BaTiO}_3</math></b>	<b>93</b>
6.1. Optimización de crecimiento . . . . .	94
6.1.1. Caracterización estructural . . . . .	94
6.2. Caracterización ferroeléctrica . . . . .	99
6.3. Conclusiones . . . . .	102
<b>7. Efectos de las tensiones y del acoplamiento magnetoeléctrico en     la SMR</b>	<b>103</b>
7.1. Bicapas $\text{CMO}_x/\text{Ta}_5$ . . . . .	105
7.1.1. $\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$ . . . . .	106
7.1.2. $\text{CMO}_{30}/\text{Ta}_5$ . . . . .	107
7.2. Heteroestructura multiferroica . . . . .	108
7.2.1. Muestra virgen . . . . .	108
7.2.2. Muestra polarizada ( $\text{P}^-$ y $\text{P}^+$ ) . . . . .	111
7.2.3. Comparación . . . . .	112
7.3. Conclusiones . . . . .	114
<b>8. Conclusiones generales</b>	<b>115</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>119</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>121</b>





# Motivación y organización de la tesis

El estudio de las propiedades fundamentales de los óxidos complejos nanoestructurados resulta crucial a la hora de considerar a dichos sistemas para aplicaciones más allá de la ciencia básica. Sin embargo, realizar dicho estudio es una tarea compleja dada la naturaleza de estos materiales. Teniendo esta problemática en consideración, la motivación principal de esta tesis es contribuir al entendimiento de las propiedades de los óxidos complejos nanoestructurados mediante el estudio detallado de películas delgadas de  $\text{CaMnO}_3$  (CMO) y heteroestructuras  $\text{CaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$  (CMO/BTO). Para realizar este trabajo fue necesario cumplir una serie de objetivos concretos, en donde se puede destacar el proceso de fabricación de las películas delgadas junto la exhaustiva caracterización de las propiedades físicas de dichos muestras.

La tesis se inicia en el capítulo 1 con una introducción y descripción general de los óxidos complejos nanoestructurados haciendo especial hincapié en los óxidos de tipo perovskita.

Dada la relevancia de la técnica de fabricación de las películas delgadas para la realización de este trabajo, en el capítulo 2 se explica en detalle el proceso de crecimiento de films epitaxiales mediante la técnica de depósito de láser pulsado (PLD). En conjunto, en el capítulo 3 se describen las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar las muestras.

En el capítulo 4 se estudia el comportamiento de películas delgadas de CMO crecidas sobre STO. Se hace especial énfasis en los efectos producidos por las tensiones inducidas por el sustrato y la baja dimensionalidad sobre las propiedades magnéticas y eléctricas del CMO.

En el capítulo 5 se hace una comparación detallada de las propiedades de films delgados de CMO crecidos sobre STO y LAO. El objetivo de dicho capítulo es estudiar las diferencias entre ambos conjuntos de muestras para comprender en detalle los efectos de las tensiones inducidas por el sustrato.

En el capítulo 6 se explica el proceso de optimización del crecimiento de heteroestructuras multiferroicas de CMO/BTO. Adicionalmente se describe el proceso de caracterización ferroeléctrica realizado sobre las muestras.

En el capítulo 7 se describe el estudio de las propiedades magnéticas de las películas de CMO en conjunto con el análisis del acoplamiento magnetoeléctrico y magnetoelástico en muestras CMO/BTO utilizando la magnetoresistencia hall de espín (SMR)

Para concluir, en el capítulo 8, se presentan las conclusiones generales de la tesis.

# Capítulo 1

## Introducción

El concepto de "Materiales Cuánticos" se ha popularizado notablemente en los últimos años [1]. Este concepto fue mutando con los años siendo utilizado originalmente para describir a los superconductores no convencionales y óxidos multifuncionales [1]. Actualmente abarca un mayor número de sistemas incluyendo aislantes topológicos y materiales 2D entre otros. Por esta razón, es normal definir al interesante grupo de Materiales Cuánticos como todos aquellos materiales que pueden ser utilizados como plataformas para explorar fenómenos cuánticos emergentes así como la de su potencial aplicación en tecnologías innovadoras.

En esta tesis se investigaron nanoestructuras a base de óxidos complejos, materiales englobados en la gran familia de Materiales Cuánticos. Es posible destacar tres grupos de materiales derivados de los óxidos complejos que han sido intensamente estudiados en la última década, los gases de electrones en 2 dimensiones, los niquelatos de tierras raras y los multiferroicos [1]. Este último es uno de los temas principales de esta tesis y cuya descripción en detalle puede encontrarse en la sección 1.6.1.

Una de las principales motivaciones a la hora de trabajar en estos materiales es poder solventar una de las principales desventajas de estos sistemas: la mayoría de las propiedades que hacen interesantes a los óxidos complejos sólo se presentan a baja temperatura o en su defecto la respuesta a temperatura ambiente es considerablemente pequeña. Por lo tanto el rango de aplicaciones que pueden tener dichos sistemas es acotado. Por esta razón el diseño y fabricación de materiales con propiedades más robustas a temperatura ambiente es uno de los mayores objetivos en esta área de estudio. Entre las posibles aplicaciones en la cual los óxidos complejos, en particular los multiferroicos, pueden presentar interesantes ventajas se encuentran los transistores magnetoeléctricos de espín-órbita (SO), propuesto por Intel, que requieren garantizar un acoplamiento robusto entre las propiedades eléctrica y magnéticas del material [2].

## 1.1. Óxidos de metales de transición

Los óxidos de metales de transición presentan diversas e interesantes propiedades que los convierten en sistemas sumamente versátiles. El rango de comportamiento que pueden presentar dichos óxidos de transición es amplio, pudiéndose observar desde un comportamiento aislante o metálico, presentar diversos órdenes magnéticos y eléctricos, como también superconductividad de alta temperatura o magnetoresistencia colosal (CMR) [3]. La notable sensibilidad de estas propiedades a diversos cambios en dichos óxidos, como por ejemplo las distorsiones de la red cristalina o cambios en la estequiometría del material, permite tener múltiples caminos posibles para controlar y modificar nuevas funcionalidades en dichos sistemas [3, 4]. Dichos cambios en la estructura del material pueden ser tan sutiles como un ligero cambio en los ángulos entre los enlaces atómicos.

Dentro de este grupo de óxidos de metales de transición se puede encontrar una familia de óxidos cuya fórmula química puede ser descrita con la expresión  $ABO_3$  que cristalizan en la estructura tipo perovskitas (ver Fig. 1.1) en la cual el catión B está rodeado por un octaedro de oxígenos [3, 5, 6]. Los sitios A y B pueden ser ocupados por un gran número de elementos con un amplio rango de tamaños y valencias lo que da lugar a numerosos fenómenos físicos distintos. Si además se tiene en cuenta la sutil interacción entre las diferentes escalas de energía presente en los óxidos de tipo perovskita esto da como resultado una variedad considerable de órdenes de espín, carga y grados de libertad orbital. Entre el amplio rango de comportamiento de los óxidos de tipo perovskita (ver Fig. 1.2), se puede destacar en el caso del transporte de cargas las transiciones metal-aislante o aislante-superconductor. En el caso del alineamiento colectivo de espines o dipolos eléctricos dan lugar a materiales ferromagnéticos o ferroeléctricos. Distorsiones del octaedro de oxígeno, que dan lugar al orden estructural *antiferrodistortive* (ADF), pueden acoplarse con otros modos en los sistemas, provocando cambios de fase estructurales y electrónicos.

## 1.2. Características generales de los óxidos de tipo perovskita

La estructura cúbica ideal de las perovskitas descrita en la figura 1.1 sólo se da en un número limitado de materiales que cumplen ciertas condiciones respecto a radio iónico. La mayoría de los óxidos de este tipo presentan estructuras con una menor simetría, como por ejemplo estructuras ortorrómbicas o hexagonales, ligeramente distorsionadas de la estructura cúbica ideal. El tipo de estructura

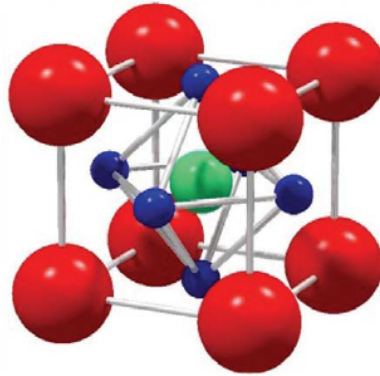


Figura 1.1: Esquema de la estructura de las perovskitas  $ABO_3$ , donde las esferas rojas representan al catión A, la esfera verde al catión B y las esferas azules los oxígenos [6].

crystalina del óxido depende del fuertemente de la relación entre los tamaños de los iones A y B. Para analizar el grado de distorsión de la estructura cristalina del óxido respecto de la perovskita cúbica ideal y también para estudiar la estabilidad de dicho material se utiliza el factor de tolerancia  $t$ ,

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad (1.1)$$

introducido por Goldschmidt en 1926 [7], donde  $r_a$  y  $r_b$  son los radios iónicos de los iones que ocupan los sitios A y B respectivamente. Típicamente el factor de tolerancia  $t$  se encuentra entre 0.8 y 1.10 para los óxidos de tipo perovskita [3]. El caso de la estructura ideal sin distorsiones corresponde al caso  $t=1$  por lo tanto como norma general valores de  $t$  mayores o menores de 1 demuestran una tendencia al aumento de distorsiones en la red. Dichas distorsiones de la red pueden conllevar una disminución en la simetría del cristal [8]. Para valores del factor de tolerancia entre  $0.9 \leq t \leq 1.0$  es posible obtener una estructura cúbica, para valores  $t < 0.9$  las configuraciones más probables son la ortorrómbica o la romboédrica mientras que para  $1.0 < t$  el sistema puede cristalizar en una estructura hexagonal o tetragonal [9, 10]. Este amplio rango de estructuras cristalinas posibles hacen de los óxidos de tipo perovskita muy versátiles a la hora de diseñar sistemas y dispositivos a medida para diversas aplicaciones.

El octaedro de oxígenos cumple un rol crucial a la hora de analizar el comportamiento de los óxidos de tipo perovskita. Las deformaciones de la estructura cristalina pueden distorsionar el octaedro, lo que puede provocar cambios en el ángulo  $B - O - B$  o en la longitud de los enlaces  $A - O$  o  $B - O$ . Dichos cambios pueden tener notorias consecuencias en las propiedades magnéticas y de transporte de los óxidos. Un ejemplo de particular relevancia para este trabajo sobre la importancia del octaedro de oxígeno en este tipo de materiales es el  $BaTiO_3$  que

será descrito con más detalle en la sección 1.4 en el cual las distorsiones inducen dipolos eléctricos dando lugar a un orden ferroeléctrico.

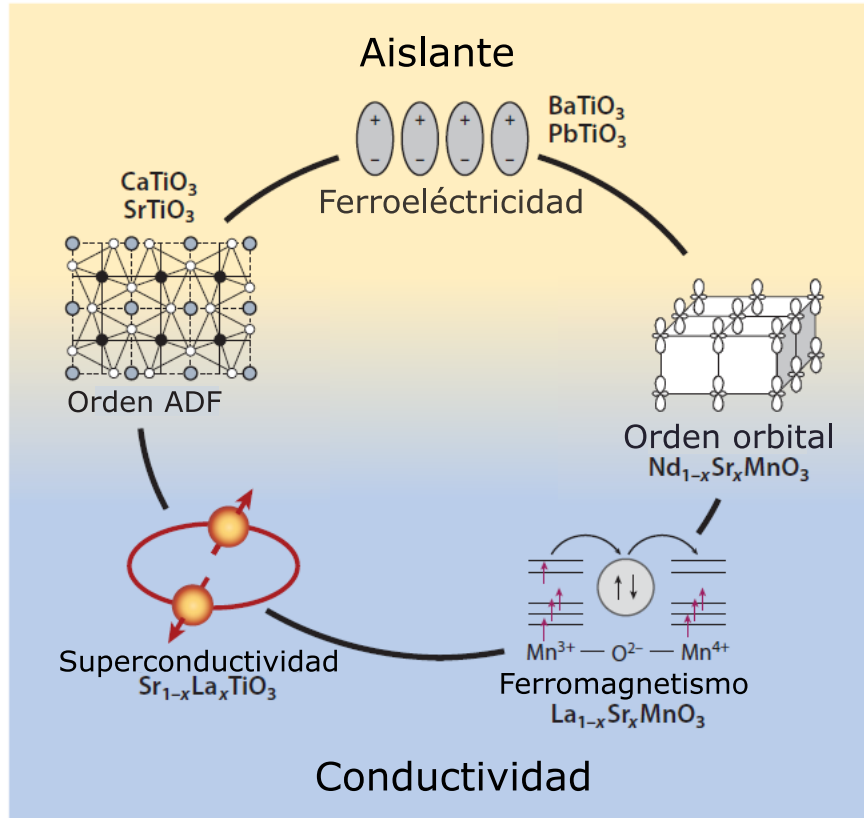


Figura 1.2: Esquema de diversos fenómenos que pueden presentarse en óxidos de tipo perovskita [3].

### 1.3. Óxidos magnéticos: Manganitas

Dentro de los óxidos de tipo de perovskita hay un grupo de compuestos denominados *manganitas* que comenzaron a estudiarse en los años 50 y que obtuvieron un notable reconocimiento en la década de los 90 luego del descubrimiento de la CMR en la manganita  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  [11]. La forma genérica de las manganitas tiene una estructura derivada de la perovskita cuya fórmula básica es  $R_{1-x}T_x\text{MnO}_3$  donde R es una tierra rara trivalente (La, Nd, etc) y T es Bi, Pb o un alcalino térreo divalente (Ca, Sr, Ba) [12]. En estos materiales las propiedades magnéticas, eléctricas y estructurales dependen principalmente del estado de oxidación del ion de Mn y del ángulo del enlace  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn}$  pudiéndose controlar ambas propiedades a través diferentes mecanismo, como por ejemplo mediante la proporción de los iones R y T, de las vacancias de oxígeno o tensiones.

### 1.3.1. Estructura cristalina

La estructura cristalina de las manganitas, al igual que con los óxidos con estructura de tipo perovskita, está gobernada por el factor de tolerancia  $t$ , ver ecuación 1.1. En general el factor  $t$  difiere apreciablemente de 1 en las manganitas y suelen presentar estructuras con menor simetría que la cúbica, siendo las ortorrómbica o romboédricas la más comunes [13]. Sin embargo, en muchos sistemas la estructura cristalina acepta una descripción en la aproximación pseudo-cúbica dado que las distorsiones pueden considerarse lo suficientemente pequeñas respecto de la estructura cúbica ideal. Este es el caso del  $\text{CaMnO}_3$  que presenta una estructura ortorrómbica con grupo espacial  $P_{nma}$  con parámetros de red  $a = 5,28 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,27 \text{ \AA}$  y  $c = 7,47 \text{ \AA}$  que puede describirse en la aproximación pseudo-cúbica con un parámetro de red  $a_P = 3,72 \text{ \AA}$  [14–16]. Conocer la estructura cristalina es de crucial importancia en estos sistemas dado que las manganitas son particularmente sensibles a los cambios en el ángulo y la longitud del enlace  $Mn - O - Mn$  [17].

### 1.3.2. Diagrama de fases

Los diagramas de fases de las manganitas se caracterizan por tener un muy amplio rango de comportamientos eléctricos y magnéticos que dependen fuertemente del dopaje de la manganita. En la Fig 1.3 se puede observar el diagrama de fase correspondiente a  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  que puede funcionar como un sistema para ejemplificar el tipo de diagrama que se observan en otras manganitas [18]. Independientemente de la concentración a temperatura mayores a 275 K el sistema es un paramagneto aislante (PI). Al bajar la temperatura el tipo de comportamiento magnético y eléctrico varía considerablemente dependiendo del dopaje de Ca. En los extremos, es decir para  $x = 0$  ( $\text{LaMnO}_3$ ) y  $x = 1$  ( $\text{CaMnO}_3$ ), los sistemas son aislantes en todo el rango de temperaturas y presentan un orden antiferromagnético con momentos magnéticos cantedos (CAF) que da lugar a un momento magnético efectivo. La temperatura de Nell ( $T_N$ ) para el  $\text{CaMnO}_3$  es aproximadamente 120 K. Para valores de dopaje en torno a  $x = 0,175$  la manganita presenta un comportamiento complejo en donde se pueden observar fases correspondiente a un ferromagneto aislante (FI), ordenamiento de carga (CO) y una fase CAF. En el rango de  $0,175 \leq x \leq 0,5$  es donde el  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  presenta la CMR, adicionalmente la temperatura de la transición metal-aislante es muy similar a la temperatura de transición paramagneto-ferromagneto. Para concentraciones mayores a  $x = 0,5$  el sistema cambia presenta es antiferromagnético hasta un valor aproximado de  $x = 0,87$  en donde se obtiene un sistema con un orden CAF.

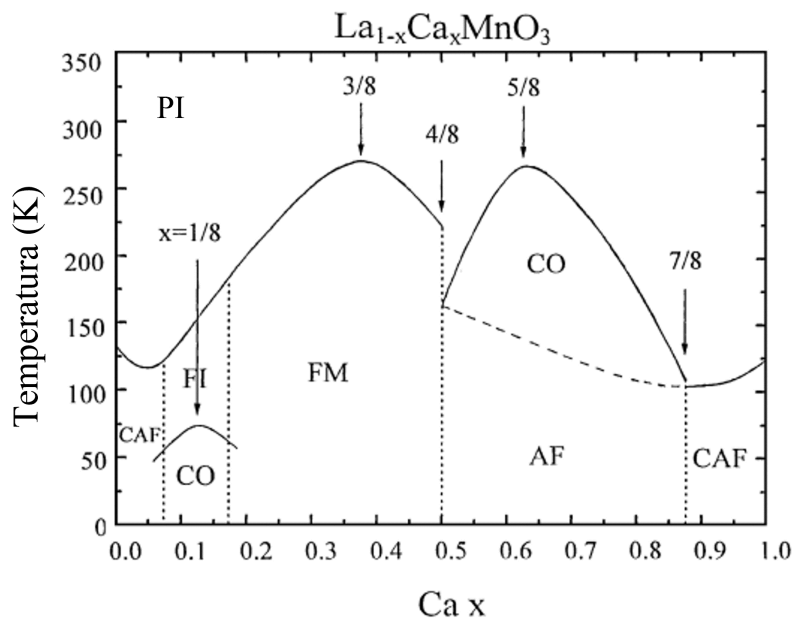


Figura 1.3: Diagrama de fase para el sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , en donde se pueden distinguir las fases paramagnética aislante (PI), antiferromagnética con momentos cantedos (CAF), ferromagnética aislante (FI), ferromagnética (FM), orden de carga (CO) [18].

### 1.3.3. Estructura electrónica

En el caso de las manganitas el ion de Mn puede estar en alguno de estos tres estados de valencia  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  y la proporción entre estos estados puede modificarse cambiando la proporción entre los iones R y T en la manganita. En el caso  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  se puede pasar de un sistema con todos los iones de Mn con valencia  $\text{Mn}^{3+}$  para  $x = 0$  a un sistema con valencia  $\text{Mn}^{4+}$  con  $x = 1$ , pasando por estados con una combinación de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  para valores intermedios de  $x$ . Para un ion 3d aislado los 5 estados disponibles para los electrones están degenerados en energía pero en el caso del ion de Mn esta degeneración se rompe debido al campo cristalino separando a los 5 orbitales en dos niveles de energía, el  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ) de menor energía y el  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{3z^2-r^2}$ ) de mayor energía, donde la diferencia de energía entre ambos estados es  $\Delta \sim 1,5\text{eV}$  [13, 19]. Los espines de los electrones en los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  están orientados de manera paralela de acuerdo a la primera regla de Hund (ver Fig. 1.4(a)).

Adicionalmente si el sistema no tiene una simetría cúbica, la degeneración de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  se rompe generando nuevos estados de energía que van a depender del tipo de deformación del octaedro de oxígenos. Por ejemplo, una elongación del octaedro de oxígenos favorece la ocupación del orbital  $d_{3z^2-r^2}$  disminuyendo su energía (ver Fig. 1.4(a) y (b)) mientras que una compresión favorece la ocupación del orbital  $d_{x^2-y^2}$ . A esta ruptura de la simetría se la denomina distorsiones de Jahn-Teller o *Jahn-Teller distortions* (JTD). Los efectos de JTD son mas notorios



al tener una concentración más alta de  $Mn^{3+}$  debido a que el orbital  $e_g$  se encuentra parcialmente ocupado por lo tanto la estructura del octaedro se deforma para disminuir la energía. Al disminuir o aumentar la concentración de  $Mn^{4+}$  se reduce la deformación de la estructura debido a que los efectos de JTD son menores [13,19]. Es importante destacar que en el caso de tener una película delgada los efectos de las tensiones inducidas por el sustrato o de las rupturas de simetría debido a las interfaces también pueden afectar los niveles de energía del material [17]. Si bien la estructura electrónica de las manganitas puede ser más compleja que el esquema dado en la Fig. 1.4, esta representación es útil para entender algunas de las interacciones presentes en las manganitas.

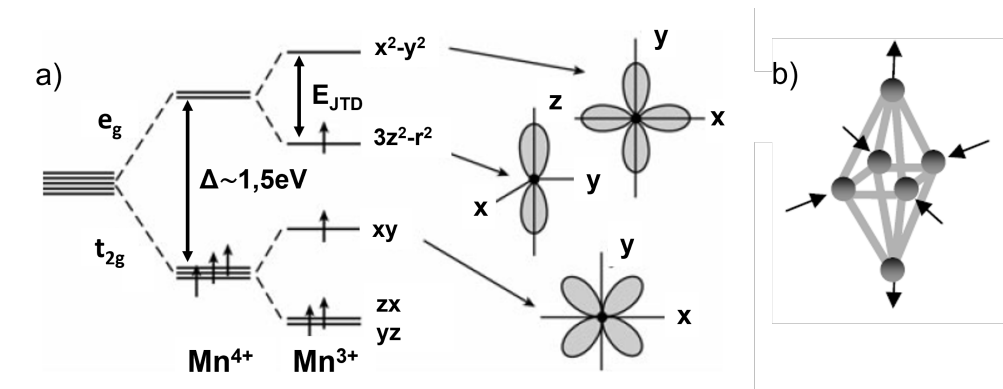


Figura 1.4: (a) Esquema de los niveles de energía para los cationes  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{3+}$  en simetría octaédrica estirada a lo largo de un eje de acuerdo a la figura (b).  $\Delta$  representa la diferencia de energía entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  debido a la por interacción de campo cristalino y  $E_{JTD}$  representa una medida de la distorsión de Jahn-Teller ([13,19]).

### 1.3.4. Interacciones magnéticas

Las propiedades magnéticas de las manganitas están gobernadas por la interacción entre los espines de los iones de Mn en la cual el ion de oxígeno funciona como un intermediario. Dicha interacción es producto del solapamiento entre los orbitales  $d$  del Mn y los orbitales  $p$  del oxígeno, el cual puede producir tanto un orden ferromagnético como un orden antiferromagnético. En el caso  $CaMnO_3$  el mismo presenta un orden antiferromagnético tipo-G que surge de la interacción de *superintercambio* (SE) en la cual los espines de los electrones  $Mn^{4+}$  se ordenan de manera antiparalela con todos sus primeros vecinos (ver Fig. 1.5) según la reglas de Goodenough-Kanamori [20,21]. En el caso de tener un sistema con valencia  $Mn^{3+}$ , la interacción SE puede promover un orden ferromagnético o antiferromagnético como es el caso del  $LaMnO_3$ . En dicho material ambos tipos de interacción coexisten de manera simultánea dando como resultado un antiferromagneto de tipo-A, en donde los espines en el plano  $ab$  se alinean de manera paralela, mientras que

se alinean de manera antiparalela entre planos a lo largo de la dirección  $z$  (ver Fig. 1.5). Cabe destacar que debido a deformaciones en la red, la orientación de los espines puede no ser perfectamente antiparalela lo que puede dar lugar a un pequeño momento magnético efectivo y por lo tanto a una señal ferromagnética. Este es el caso del  $\text{CaMnO}_3$  que presenta una componente ferromagnética débil con un momento magnético de  $0,04\mu_B$  [22, 23].

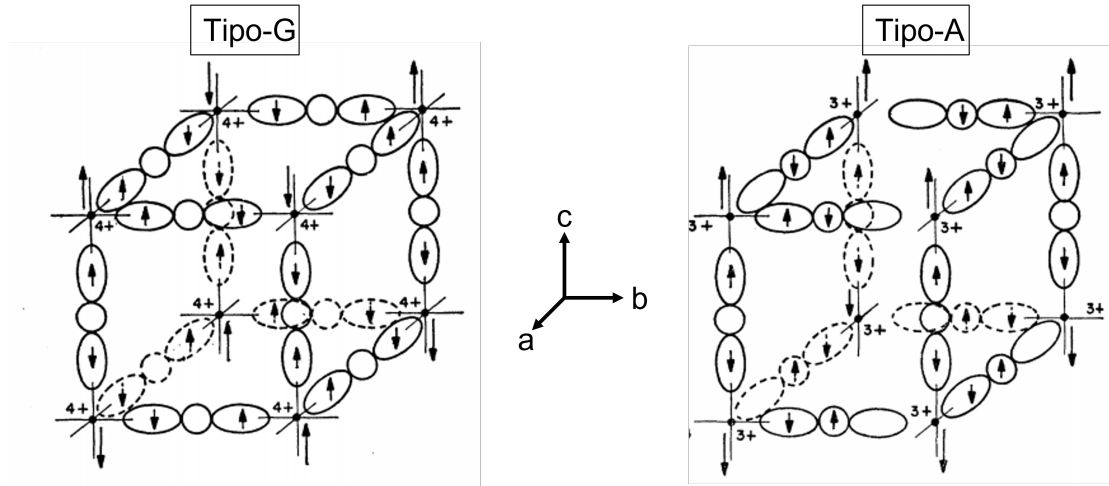


Figura 1.5: Esquemas del antiferromagneto de tipo-G (izquierda) y del tipo-A (derecha) [20].

En el caso de las manganitas con valencia mixta de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , como es el caso de  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , la interacción está dominada por la interacción denominada *doble intercambio* propuesto por Zener en 1951 [24], la cual favorece el orden ferromagnético.

### 1.3.5. Transporte eléctrico

El transporte eléctrico en las manganitas, como se ha mencionado en las secciones anteriores, es muy dependiente del dopaje y de la temperatura. En las manganitas con valencia mixta de Mn, el mecanismo de conducción más común es mediante el salto de electrones del orbital  $e_g$  del  $\text{Mn}^{3+}$  al  $\text{Mn}^{4+}$ . En estos sistemas la deslocalización del electrón provocada por la interacción de doble intercambio reduce la resistividad del material. En cambio los sistemas que tienen preponderancia de una única valencia del Mn, por ejemplo en el  $\text{CaMnO}_3$ , presentan un comportamiento aislante.

Para explicar el comportamiento de la resistividad en la fase paramagnética en las manganitas existen diferentes modelos siendo los tres más populares [13]:

1) *Activación térmica*: surge por la existencia de un gap en el nivel de Fermi y cuya fórmula puede ser descripta por  $\rho(T) = \rho_\infty \exp(E_0/k_B T)$ . El valor típico del gap ( $E_0$ ) para las manganitas es del orden de 0.1eV.

2) *Salto de polarones adiabáticos*: este tipo de conducción es producto de la interacción de los electrones de conducción (polarones adiabáticos) y las distorsiones locales de la red cristalina. La fórmula para la resistividad para este tipo de conducción es  $\rho(T) \sim T \exp(E_0/k_B T)$

3) *Mott Variable-range-hopping (VRH)*: se basa en la localización de los portadores de carga por defectos de desorden magnético. La fórmula que rige este tipo de conducción es  $\rho(T) = \rho_\infty \exp[(T_0/T)^{1/4}]$ .

En el caso del  $\text{CaMnO}_3$  el modelo utilizado para explicar su comportamiento es el de activación térmica o el de polarones de conducción, teniendo un comportamiento de la resistividad similar al de un semiconductor tipo-n [15, 23, 25]. La energía de activación para este compuesto es del orden de  $20 \text{ meV} \sim 70 \text{ meV}$ , siendo la misma muy sensible al rango de temperaturas y a las vacancias de oxígeno. En sistemas  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$  se ha observado una notable disminución de la energía de activación y por lo tanto una reducción de la resistividad al disminuir la concentración de oxígeno [15].

### 1.3.6. Magnetoresistencia en manganitas

Las manganitas al igual que en los metales tradicionales ferromagnéticos, presentan magnetoresistencia (MR) intrínseca. Entre los tipos de magnetoresistencia que pueden encontrarse en estos sistemas podemos encontrar la ya mencionada magnetoresistencia colosal (CMR) o la magnetoresistencia anisotrópica (AMR), así como otros tipos de MR que se observan en heteroestructuras y por lo tanto tienen orígenes considerablemente distintos.

Hay diferencias apreciables en el comportamiento de la AMR entre los metales y las manganitas [26]. En el caso de los metales policristalinos, la resistividad únicamente depende del ángulo  $\theta$  entre la magnetización y la corriente y puede describirse mediante la siguiente fórmula,

$$\rho(\theta) = \rho_\perp + (\rho_\parallel - \rho_\perp) \cos^2(\theta) \quad (1.2)$$

donde  $\rho_\perp$  y  $\rho_\parallel$  son la resistividad con el campo magnético aplicado perpendicular y paralela a la corriente respectivamente [27]. La AMR en los metales se define,

$$\rho_{AMR} = \frac{(\rho_\parallel - \rho_\perp)}{(\frac{1}{3}\rho_\parallel + \frac{2}{3}\rho_\perp)} \quad (1.3)$$

siendo la misma típicamente positiva y cuyo valor suele reducirse al disminuir la magnetización o al aumentar la temperatura. Para las manganitas este coeficiente suele ser un orden de magnitud menor, el signo negativo y la dependencia con la

temperatura no es monótona [26].

## 1.4. Óxidos ferroeléctricos

Los materiales con propiedades dieléctricas son de los más utilizados para diversas aplicaciones en dispositivos electrónicos. Dentro de las propiedades dieléctricas más relevantes podemos encontrar a la piezoelectricidad, piroelectricidad y ferroelectricidad entre otras [5].

Para entender los fundamentos de un material ferroeléctrico es necesario comprender los conceptos de piezoelectricidad y piroelectricidad dado que los sistemas ferroeléctricos presentan ambas propiedades de manera simultánea. Un material piezoeléctrico se caracteriza por presentar un acoplamiento entre el campo eléctrico y las propiedades mecánicas del material, de tal manera que al ejercer un estímulo mecánico externo se generan cargas eléctricas en la superficie del material. El signo de la polaridad generada depende del tipo de estrés mecánico a la que se somete al sistema, lo que quiere decir es que al comprimir o tensionar al material se van a obtener polaridades con signos opuestos. El efecto contrario también es posible, en el cual se genera una deformación de la estructura del material al aplicar un campo eléctrico y al igual que en el caso anterior el tipo de deformación va a depender del signo del campo eléctrico aplicado. Al primer efecto se lo denomina efecto piezoeléctrico directo, mientras que al segundo fenómeno se lo denomina efecto piezoeléctrico inverso [28].

Los materiales piroeléctricos o dieléctricos polares son sistemas en los cuales la polarización producida por las cargas eléctricas se produce en un eje definido que está fija por la simetría del compuesto. Dicho eje sólo puede cambiar si se produce un cambio en la simetría del material, por lo tanto se mantiene fijo ante cambios de temperatura u otros factores externos siempre que dichos cambios no modifiquen la simetría del material. Sin embargo, la magnitud de la polarización si depende de la temperatura y puede aumentarse o disminuirse según las características del sistema. A esta dependencia de la polarización con la temperatura se lo denomina efecto piroeléctrico [28, 29].

Un sistema ferroeléctrico se caracteriza por presentar al menos dos orientaciones en las cuales se tiene una polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo. Dicha polarización puede ser invertida al aplicar un campo eléctrico suficientemente elevado, denominado campo coercitivo al igual que en el caso de los materiales ferromagnéticos. Por lo tanto un material ferroeléctrico es simultáneamente piezoeléctrico y piroeléctrico [28]. La mayoría de los ferroeléctricos tienen asociado una transición de fase de una simetría cúbica a alta temperatura a una configuración de menor simetría a menor temperatura, como por ejemplo tetrago-

nal, en la cual es posible obtener una respuesta ferroeléctrica. Dicha temperatura de transición se denomina temperatura de Curie ( $T_C$ ) en analogía a su equivalente magnético [29, 30].

El origen de la ferroelectricidad en los materiales pueden ser diversos y depende fuertemente del tipo de material que se está estudiando. Los primeros materiales ferroeléctricos descubiertos en la década de 1920 se caracterizaban por tener estructuras sumamente complejas que dificultaban en gran medida formular una teoría para explicar de manera adecuada el comportamiento de estos materiales. En 1945 se descubre la ferroelectricidad en  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) y en contraposición a los compuestos estudiados previamente, el BTO se caracteriza por tener una estructura de tipo perovskita relativamente simple [29].

### 1.4.1. Características generales del BTO

El BTO fue la primer perovskita ferroeléctrica descubierta y hoy en día continúa siendo uno de los materiales ferroeléctricos más estudiados debido a su notable respuesta ferroeléctrica a temperatura ambiente y su estabilidad química. En este compuesto el Ba ocupa el lugar del ion A, mientras que el Ti ocupa el lugar del ion B de tal manera que el Ti queda en el centro del octaedro de oxígenos (ver Fig. 1.1). El origen de la ferroelectricidad en el BTO está asociado al desplazamiento de el ion  $\text{Ti}^{4+}$  y de los iones  $\text{O}^{2-}$  respecto de los iones de  $\text{Ba}^{2+}$  produciendo un momento dipolar eléctrico denominado polarización espontánea  $P_s$ . Dependiendo de la temperatura la orientación de la  $P_s$  puede cambiar debido a los cambios en la estructura cristalina [29, 31].

A temperaturas mayores a  $120^\circ\text{C}$  presenta una estructura cúbica centro simétrica de grupo espacial  $m\bar{3}m$ , esta fase no presenta un comportamiento ferroeléctrico y la susceptibilidad dieléctrica presenta un comportamiento que sigue la ley de Curie-Weiss,

$$\eta = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.4)$$

donde  $C$  es la constante de Curie y  $T_C$  es la temperatura de Curie-Weiss [28]. Por debajo de  $120^\circ\text{C}$ , el BTO sufre un cambio de estructura cristalina de cúbica a tetragonal que conlleva a la aparición de una  $P_s$  a lo largo del eje  $[001]$  de la estructura tetragonal. Luego tiene una nueva transición de fase en torno a  $0^\circ\text{C}$  en donde la estructura cristalina cambia a una simetría ortorrómbica y cuyo eje de  $P_s$  es  $[011]$ . Finalmente por debajo de  $-90^\circ\text{C}$  el BTO vuelve a sufrir un cambio de estructura cristalina y el sistema cambia su simetría a romboédrica, lo que provoca un nuevo cambio del eje de polarización espontánea a la dirección  $[111]$ . Cada cambio de estructura cristalina tiene asociado un pico en la permeabilidad

eléctrica ( $\varepsilon$ ) del material [28, 29, 32]. En la Fig. 1.6 se puede observar los cambios en los parámetros de red del BTO y de la permeabilidad eléctrica en función de la temperatura junto con los cambios del eje de polarización espontánea al cambiar la simetría del material. La polarización espontánea a temperatura ambiente para el BTO es aproximadamente  $25\mu\text{C}/\text{cm}^2$  que si bien no es un valor tan elevado como en otros óxidos de tipo perovskita como en el PZT es un valor bastante grande en comparación con muchos otros sistemas [33]. Al igual que el resto de los parámetros relevantes del BTO, la  $P_s$  también tiene saltos considerables entorno a las temperaturas de transición cristalina (ver Fig. 1.7).

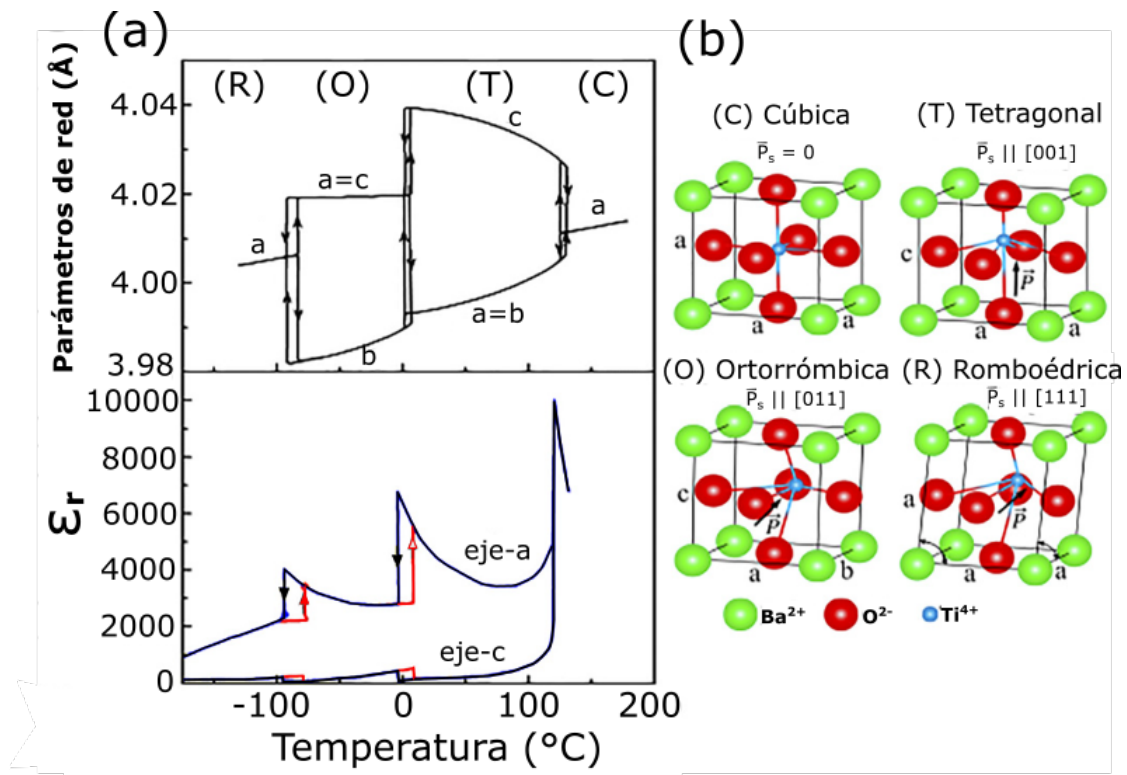


Figura 1.6: (a) Dependencia de los parámetros de red y de la permeabilidad relativa  $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$  del BaTiO<sub>3</sub> en función de la temperatura, indicándose las distintas estructuras cristalinas del material: (R) romboédrica, (O) ortorrómbica, (T) tetragonal y (C) cúbica respectivamente indicadas en (b). A su vez en (b) se indica la dirección de la polarización espontánea  $P$  [28, 32].

## 1.5. Películas delgadas epitaxiales

Las propiedades de los óxidos de metales de transición puede verse considerablemente afectadas al reducir las dimensiones de los mismos, como es el caso de las películas delgadas en la cual el espesor de los materiales se caracteriza por estar limitado entre unos pocos nanómetros hasta valores del orden de 100 nm. En estos sistemas la influencia del sustrato, la superficie e interfaz con el sustrato

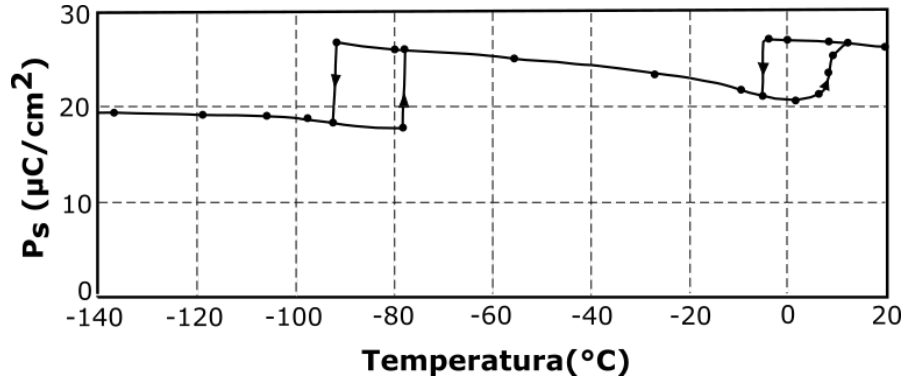


Figura 1.7: Polarización espontánea del BTO en función de la temperatura [33]

o con otras películas delgadas en el caso de las heteroestructuras tiene una gran relevancia en estos sistemas. Esta sensibilidad a los efectos del sustrato, superficie e interfaz es todavía más notoria en manganitas donde cualquier distorsión de la estructura perovskita puede alterar en gran medida las propiedades del material como fue explicado en las secciones anteriores.

### 1.5.1. Deformaciones estructurales y tensiones

Con el objetivo de obtener películas delgadas de óxidos de metales de transición, como las manganitas u otros sistemas similares, de gran calidad necesarias para la mayoría de las aplicaciones es crucial utilizar como sustratos óxidos con estructuras y características similares a los materiales a depositar.

Los sustratos más comunes utilizados para el crecimiento de películas delgadas de óxidos son el  $\text{SrTiO}_3$  (STO),  $\text{LaAlO}_3$  (LAO),  $\text{MgO}$ , entre otros. Dichos sustratos se caracterizan por presentar diferentes parámetros de red lo que permite estudiar el comportamiento de las películas delgadas bajo diferentes condiciones de tensiones. Para poder describir la discrepancia entre el parámetro de red del sustrato ( $a_{sus}$ ) y el parámetro de red de la película delgada ( $a_{pd}$ ) se utiliza el parámetro  $\eta = (a_{sus} - a_{pd}) / a_{sus}$ . Dicho parámetro es de crucial importancia en las películas epitaxiales dado que en este tipo de sistemas el material crece coherente sobre el sustrato de tal manera que el parámetro de red en el plano ( $a_{ip}$ ) del sistema debe coincidir con el del sustrato de manera de minimizar la energía interfacial. Por lo tanto entre mayor sea  $\eta$  mayor será la deformación de la estructura cristalina respecto de la estructura del material masivo o *bulk* como se observa en la Fig. 1.8 donde se destaca tres tipos de crecimiento epitaxial [34]. En el caso donde el material del sustrato y de la película sean los mismos, como por ejemplo al crecer Si dopado sobre un sustrato de Si, se puede obtener una estructura de gran calidad libre de defectos (Fig. 1.8a). En contraste, cuando los materiales son distintos pero con similitudes en la estructura cristalina y en los parámetros de red se



puede obtener un crecimiento de la película delgada caracterizado por presentar una estructura tensionada a lo largo del espesor de la película (Fig. 1.8b). Si las diferencias son mayores, como por ejemplo al tener diferentes estructuras cristalinas, es posible que se produzca una relajación abrupta de las tensiones mediante defectos, como por ejemplo dislocaciones, de tal manera de pasar a una estructura similar a la del material *bulk* (Fig. 1.8c). Típicamente se toma como requerimiento para que el crecimiento sea epitaxial que  $\eta < 10\%$  dado que para valores de  $\eta$  mayores las diferencias entre el sustrato y el compuesto de la película delgada no permiten una disminución considerable de la energía para fomentar el crecimiento epitaxial. La longitud en la cual se puede observar una estructura cristalina deformada respecto del masivo depende del valor de  $\eta$  y de las propiedades elásticas de la película delgada pudiendo variar desde unos pocos nanómetros a cientos de nanómetros [17].

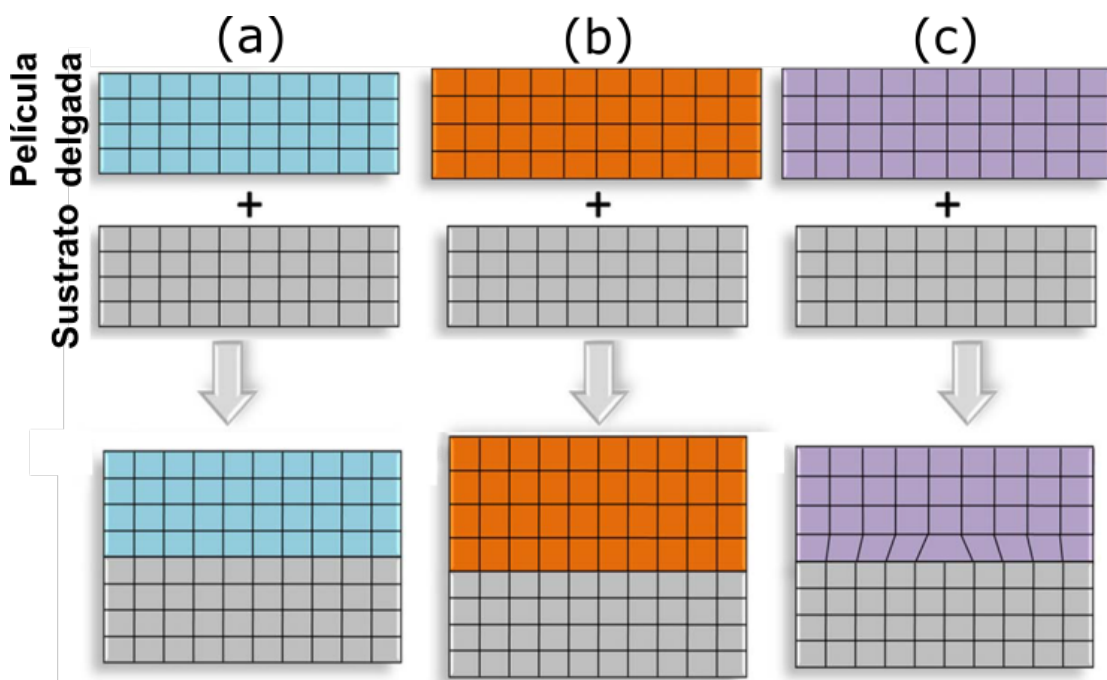


Figura 1.8: Representación esquemática de los tipos de crecimiento epitaxial, (a) coincidencia del tamaño de red entre el sustrato y la película, (b) tensionado y (c) relajado [34].

Además de las tensiones inducidas por el sustrato debido a la diferencia entre los parámetros de red, es posible modificar dichas tensiones mediante estímulos externos como por ejemplo aplicando campos eléctricos sobre sustratos ferroeléctricos. En dichos materiales es posible modificar diversas propiedades de la película delgada, como el magnetismo, al inducir cambios en las tensiones aprovechando el efecto piezoeléctrico de dichos sustratos [35, 36].



## 1.5.2. Magnetismo y anisotropía magnética

Previo a analizar los efectos sobre el magnetismo y la anisotropía magnética en las películas delgadas es conveniente definir algunos tipos de anisotropía que pueden estar presente en un material magnético. Los materiales magnéticos pueden tener una o varias direcciones preferenciales en la cual la magnetización se orienta espontáneamente paralela a dichas direcciones. A esta preferencia se la denomina anisotropía magnética y puede tener diferentes orígenes dependiendo del material o de otros factores externos como son las tensiones u otros efectos producidos en la interfaz o superficie en el caso de las películas delgadas. Dependiendo de la simetría de los ejes preferenciales, la anisotropía se puede clasificar en uniaxiales, biaxiales, etc.

### Anisotropía uniaxial

Los ejes o planos donde la magnetización se orienta espontáneamente se denominan ejes o planos fáciles. La contribución a la energía libre de la anisotropía uniaxial depende de la orientación relativa de la magnetización con respecto del eje, o plano, de anisotropía y está caracterizado por el ángulo  $\theta$ . Dicha energía puede ser descripta mediante una expansión de series de potencia de  $\text{sen}^2(\theta)$  de la forma:

$$F_{uni} = K_0 + K_1 \text{sen}^2(\theta) + K_2 \text{sen}^4(\theta) + \dots \quad (1.5)$$

donde las constante  $K_i$  se denominan constantes de anisotropía. Analizando el comportamiento de  $F_{uni}$  considerando el primer orden de la expansión de potencias se observa un eje fácil en el caso de  $K_1 > 0$ , mientras que para  $K_1 < 0$  se tiene un eje difícil perpendicular al denominado plano fácil. Adicionalmente se tiene un campo efectivo originado por la anisotropía dado por la expresión  $H_{uni} = 2K_1/M_S$  que actúa a lo largo del eje o plano fácil.

Hay diversos ejemplos de este tipo de anisotropía que pueden presentarse en un film delgado, donde se pueden destacar la anisotropía de forma y la inducida por tensiones inducidas por el sustrato o en una interfaz con otro material.

### Anisotropía de forma

Este tipo de anisotropía tiene un peso importante en las películas delgada y se origina debido al campo demagnetizante  $H_D$  generado por el campo dipolar del material magnetizado siendo el mismo proporcional a la magnetización ( $M$ ) de la muestra. Dicho campo tiende a orientar la magnetización de las muestra a lo largo del plano de la misma de tal manera de reducir la energía magnetoestática ( $E_{ms}$ ),

cuya expresión general es,

$$E_{ms} = -\frac{1}{2}H_D M. \quad (1.6)$$

En el caso de las películas delgadas vale que  $H_D = 4\pi M$  a lo largo del plano fácil.

### Anisotropía inducida por tensiones

Las tensiones pueden tener un rol fundamental a la hora de definir la anisotropía magnética en las películas delgadas. Generalmente, la anisotropía en las películas delgadas puede llegar a ser un orden de magnitud más grande en comparación con el material bulk dependiendo de las tensiones a las que está sometido el material. Debido a las diferencias en la estructura de las películas delgadas originadas por discrepancias en las condiciones de depósito, resulta complejo establecer una relación cuantitativa entre la distorsión de la celda unidad  $\delta$  (siendo  $\delta = \frac{c}{a}-1$  donde  $c$  y  $a$  son los parámetros de red fuera y dentro del plano del film) y el cambio de la anisotropía. Sin embargo, la tendencia general es que a mayor distorsión del octaedro de la estructura perovskita, mayor es la anisotropía. Dependiendo de la relación entre el parámetro de red del sustrato y del material del film el octaedro de oxígeno puede alargarse en la dirección fuera del plano en el caso que el sustrato tenga un parámetro de red menor que el film. Este tipo de distorsión del octaedro produce una anisotropía positiva que tiene como resultado un eje fácil en la dirección perpendicular al plano de la muestra. En el caso contrario, al comprimir el octaedro de oxígeno debido a un estiramiento en el plano la anisotropía es negativa y favorece la magnetización en el plano de la muestra [13]. En las películas delgadas la contribución a la energía libre debido a las tensiones inducidas por el sustrato puede describirse mediante la siguiente expresión,

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

donde a  $E_{mr}$  se lo denomina término magnetorrestrictivo,  $\lambda_s$  es la magnetorrestricción de saturación,  $\sigma$  es la tensión inducida por el desacuerdo entre los parámetros de red y  $\zeta$  es el ángulo entre la dirección de la magnetización y la dirección de la deformación.

### 1.5.3. Efectos de superficie

La superficie en las películas delgadas cumple un rol fundamental en el caso de los óxidos derivados de la estructura perovskita dada la sensibilidad del octaedro de oxígenos a los cambios estructurales. En la superficie se producen diferentes tipo de cambios de la estructura cristalina y electrónica de tal manera de compensar la asimetría de las fuerzas y la modificación de los enlaces atómicos [3]. Las perovs-

kitas pueden ajustarse a estos cambios mediante diferentes tipos de mecanismos, como por ejemplo la rotación de los octaedros de oxígeno. Adicionalmente, muchos óxidos presentan una naturaleza iónica lo que implica que las terminaciones de las superficies pueden tener polaridad eléctrica provocando que sean inestables. Estos cambios producidos en la interfaz pueden tener un impacto importante en el comportamiento de las capas cercanas a la interfaz produciendo cambios notorios en el comportamiento del material.

## 1.6. Heteroestructuras

Una de las características más importantes de las películas delgadas es la posibilidad de fabricar heteroestructuras en las cuales es posible combinar las propiedades de los diferentes materiales. Los óxidos con estructura derivada de la perovskita son especialmente interesantes a la hora de utilizarlos en la fabricación de heteroestructuras dado que las estructuras cristalinas de los mismos presentan notorias similitudes lo que permite obtener heteroestructuras de gran calidad. A su vez pueden presentar propiedades físicas y químicas variadas que permiten obtener sistemas con nuevas funcionalidades y propiedades.

Al poner en contacto dos óxidos distintos es posible que sucedan una serie de fenómenos en la interfaz que pueden afectar los diferentes grados de libertad: carga, orbital, espín y estructura cristalina. Los diferentes fenómenos que pueden presentarse en la interfaz entre dos óxidos están representados en la Fig 1.9 [3]. En primer lugar podemos destacar que en la interfaz se produce una ruptura de simetría, al igual que en la superficie, que puede dar lugar a cambios en las propiedades electrónicas y estructurales. La principal diferencia entre los efectos producidos en la superficie y los efectos producidos en la interfaz, es que en la interfaz es posible que haya transferencias de carga siempre y cuando haya una diferencia de potencial químico entre los materiales que componen las diferentes capas. Este mecanismo es uno de los más populares para producir nuevos estados magnéticos y eléctricos en heteroestructuras de óxidos [37]. En semiconductores este fenómeno ha sido utilizado ampliamente para fabricar diferentes tipos de dispositivos como junturas p-n o diodos Schottky. En el caso de los óxidos, la carga en la interfaz altera el nivel de dopaje lo que puede inducir nuevas fases electrónicas, como es el caso del gas de electrones de alta movilidad que se forma en la interfaz entre las perovskitas aislantes  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  [38]. A su vez, la transferencia de carga en la interfaz puede modificar el magnetismo como en el caso de las superestructuras compuestas por varias capas de  $\text{CaRuO}_3/\text{CaMnO}_3$  donde el grupo de He y colaboradores analizaron el ferromagnetismo originado en la interfaz por a la interacción de doble intercambio debido a la transferencia de carga desde el

CaRuO<sub>3</sub> al CaMnO<sub>3</sub> [39].

En el caso de que alguno de los sistemas presente polarización eléctrica, como es el caso en los materiales dieléctricos o ferroeléctricos, las interacciones electroestáticas tienen un rol importante. En dichas heteroestructuras es posible modificar el estado de polarización utilizando campos eléctricos. Al utilizar dichos campos es posible modificar la configuración electrónica en la interfaz y por lo tanto habilitar una nueva forma de modificar el magnetismo en la interfaz [37]. En el caso de utilizar un ferroeléctrico como el Pb(Zr<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,8</sub>)O<sub>3</sub> (PZT) u otro tipo de material ferroeléctrico, es posible acumular una gran cantidad de portadores de carga en la interfaz [40, 41]. Estos niveles de carga pueden afectar la valencia nominal del catión del sitio B (Mn para la manganitas) de la estructura perovskita (Fig. 1.1) en las celdas unidades más próximas a la interfaz produciendo cambios en la magnetización de saturación del sistema y en la estabilidad entre las interacciones de intercambio ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AF).

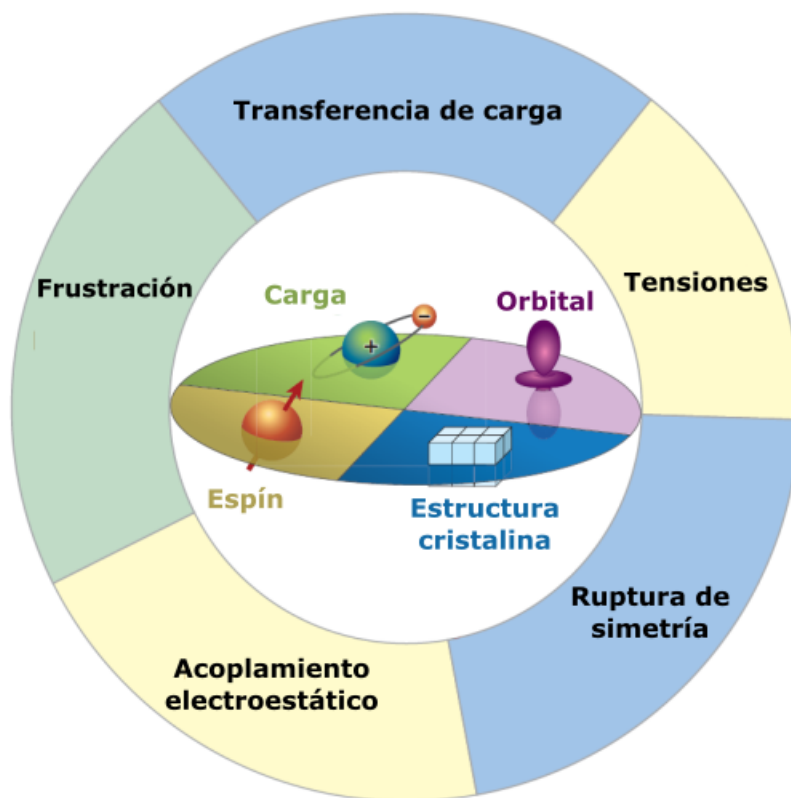


Figura 1.9: Esquema que representa a los diferentes grados de libertad presentes en los óxidos (carga, orbital, espín y estructura cristalina) y a los diversos mecanismos (transferencia de carga, tensiones, ruptura de simetría, acoplamiento electroestático y frustración) mediante los cuales los óxidos puede interactuar entre sí en la interfaz [3].

Otro mecanismo importante a la hora de analizar el comportamiento de las heteroestructuras es la frustración, por ejemplo la frustración de espín (Fig. 1.10). En sistemas que presentan este tipo de comportamiento pueden sufrir cambios

notorios con el objetivo de reducir la frustración. Dicho comportamiento puede observarse en las heteroestructuras compuestas por el FM  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  y el AFM  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ , en la cual la reducción de la frustración conlleva a un canteo de los espines del  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  y por lo tanto una reducción del momento FM del sistema [42]. Adicionalmente se observa una reducción de la conductividad del  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  dado que tanto el ferromagnetismo como la conductividad están mediados mediante el salto de electrones entre los iones de Mn.

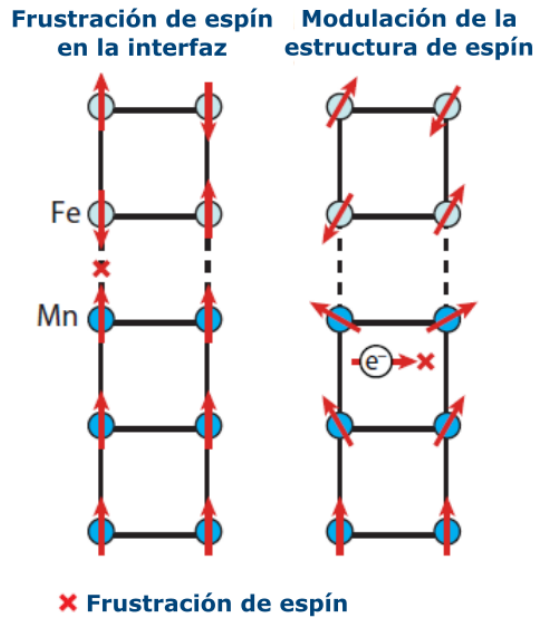


Figura 1.10: Esquema de la frustración de espín en la interfaz entre  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$  donde se puede observar canteo de los espines para reducir la frustración del sistema [42].

### 1.6.1. Heteroestructuras multiferroicas

Los materiales multiferroicos son materiales que presentan de manera simultánea más de un orden ferroico. Un material con un orden ferroico presenta de manera espontánea magnetización ( $M$ ), polarización eléctrica ( $P$ ) o tensiones ( $\epsilon$ ) cuya orientación o intensidad puede ser afectada por su correspondiente campo conjugado, el campo magnético ( $H$ ), el campo eléctrico ( $E$ ) y el campo de deformaciones ( $\sigma_{ij}$ ) [36]. Ejemplos de estos los materiales ferromagnéticos, los antiferromagnéticos o los ferroeléctricos.

Los materiales multiferroicos, por definición, son los que presentan dos o más órdenes ferroicos [43]. Dicha coexistencia entre varios ordenes ferroicos puede dar lugar a un acoplamiento entre estos permitiendo obtener nuevas funcionalidades con interesantes aplicaciones en diversas áreas. En el caso de que haya acoplamiento entre la parte eléctrica o magnética con las tensiones se tiene un material

piezoeléctrico o magnetoelástico respectivamente. Mientras que si se tiene un acoplamiento entre el orden eléctrico y el magnético se habla de una material con acoplamiento magnetoeléctrico (ver Fig 1.11) [36, 44]. El acoplamiento magnetoeléctrico por ejemplo puede ser descrito mediante las siguientes expresiones,

$$\Delta P = \alpha_H \Delta H \quad (1.8)$$

$$\mu_0 \Delta M = \alpha_E \Delta E \quad (1.9)$$

donde  $P$  representa a la polarización eléctrica,  $M$  a la magnetización,  $H$  y  $E$  a los campos magnético y eléctrico respectivamente,  $\alpha_H$  y  $\alpha_E$  a los coeficientes de acoplamiento efectivos y  $\mu_0$  a la permeabilidad magnética del vacío [36, 45].

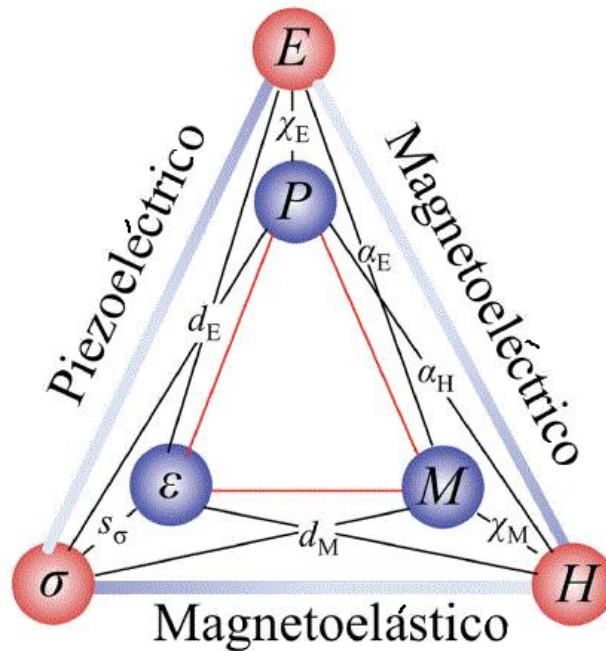


Figura 1.11: Esquema de los tipos de acoplamiento eléctrico, magnético y elástico que pueden ocurrir en un material multiferroico, donde se puede observar en azul el parámetro de orden y en rojo el campo conjugado al correspondiente orden ferroico. Los otros símbolos representa a los diferentes coeficientes de acoplamiento [36].

Hay dos grandes tipos de multiferroicos, los de fase única y las heteroestructuras multiferroicas. En el caso de los multiferroicos de fase única, el material debe presentar todas las características de un multiferroico mencionadas previamente de manera simultánea, por ejemplo, ser simultáneamente ferroeléctrico y ferromagnético y a su vez que ambos ordenes estén acoplados por algún tipo de mecanismo [46]. Los materiales que cumplen estas condiciones son sumamente escasos dado los requerimientos necesarios sobre la simetría, estructura electrónica y propiedades químicas que deben cumplir de manera simultánea [34]. Analizan-

do los requerimientos de simetría, para presentar ferroelectricidad deben romper la simetría de inversión espacial, mientras que para que haya orden magnético es necesario romper la simetría de inversión temporal, por lo tanto ambas simetrías deben estar ausentes en los multiferroicos de fase única [45, 47].

Dentro de los materiales de fase única se puede encontrar al  $\text{BiFeO}_3$  que a temperatura ambiente es ferroeléctrico y antiferromagnético [48] que ha sido ampliamente estudiado gracias a estas características. Presenta un ferromagnetismo débil debido a que los momentos magnéticos están cantedados, pero no presenta magnetización macroscópica debido al arreglo cicloidal de los momentos magnéticos [49]. En dicho sistema se ha demostrado la posibilidad utilizar campos eléctricos para modificar los dominios antiferromagnéticos pero el efecto complementario, utilizar campos magnéticos para alterar el estado de polarización, solo ha sido posible utilizando campos magnéticos muy elevados o temperaturas criogénicas [50]. Por todas estas complicaciones las posibles aplicaciones de los multiferroicos de fase única son muy limitadas.

Las heteroestructuras multiferroicas, que integran materiales con orden ferroeléctrico y orden magnético de manera independiente, son una alternativa mucho más interesante a la hora de pensar en posibles aplicaciones en dispositivos dada la versatilidad a la hora de elegir materiales y diseños. En este tipo de multiferroicos las interacciones en la interfaz a través de los grados de libertad fundamentales (ver Fig. 1.9) son de gran importancia a la hora de analizar y estudiar el comportamiento de las heteroestructuras.

### Cambios en la magnetización inducidos eléctricamente

Cambios en la magnetización de la heteroestructura multiferroica puede ser medido directamente utilizando un magnetómetro pero también puede ser inferidos mediante mediciones de magnetoresistencia y mediante resonancia ferromagnética [36].

La energía libre para un material magnético que conforma una heteroestructura multiferroica junto con un ferroeléctrico puede escribirse mediante la siguiente expresión,

$$F = \int \left\{ J |\nabla m|^2 + f_{ani}(m) + \frac{1}{2}(\epsilon - \epsilon^0(m))\bar{\epsilon}(\epsilon - \epsilon^0(m)) + K_s \frac{[1 - (mn)^2]}{d} - \mu_0 M_s (H_e m) - \frac{1}{2} \mu_0 M_s (H_d m) - \mu_0 M_s (H_{ex} m) \right\} dV \quad (1.10)$$

donde el primer término corresponde a la interacción de intercambio mediado por la constante de intercambio  $J$  y  $m$  la magnetización normalizada respecto a la

magnetización de saturación ( $M_s$ ),  $f_{ani}(m)$  corresponde a la densidad de energía de anisotropía magnetocristalina. El tercer término corresponde al término elástico, donde  $\epsilon$  es la tensión total a la que está sujeto el material magnético; por ej. tensiones producidas por el material ferroeléctrico, transmitidas por la interfaz. El autovalor  $\epsilon^0(m)$  describe la deformación espontánea magnetorestrictiva en condiciones libre de estrés y  $\bar{c}$  corresponde al tensor elástico. El cuarto término corresponde a la densidad de energía anisotrópica de superficie y de interfaz, donde  $K_s$  es el coeficiente de anisotropía de superficie (interfaz). Se destaca que  $K_s$  depende de las cargas polarizadas en espín que se encuentran en la interfaz magneto-ferroeléctrica y por lo tanto puede ser modulada eléctricamente revirtiendo la polaridad eléctrica. El campo magnético de intercambio ( $H_e$ ) describe el acoplamiento entre un material ferromagnético y un material antiferromagnético. El campo demagnetizante se incluye en el término  $H_d$ , mientras  $H_{ex}$  corresponde al campo externo aplicado sobre la muestra [36]. Mediante la energía libre de la ec. 1.10 es posible determinar los diversos mecanismos mediante los cuales se puede modificar las propiedades magnéticas de la heteroestructura mediante campos eléctricos. Mediante las tensiones es posible modificar al parámetro  $\epsilon$ , tercer término de la energía libre. Al inducir cargas en la interfaz mediante la polarización del ferroeléctrico es posible modificar tanto  $K_s$  como la  $M_s$ . Finalmente el término  $H_{ex}$  puede ser modificado mediante el campo de anisotropía de intercambio. Este último tipo de mecanismo se presenta en multiferroicos de fase única como el  $\text{BiFeO}_3$ .

### Acoplamiento mediado por tensión

La tensión elástica presente en el sistema puede descomponerse en dos partes, una homogénea y otra heterogénea [51]:

$$\epsilon = \epsilon^{hom} + \epsilon^{het} \quad (1.11)$$

La parte homogénea describe la deformación promedio de toda la heteroestructura y surge del desacuerdo entre los parámetros de red y/o los coeficientes de expansión térmica en la interfaz entre los distintos materiales, junto a las tensiones inducidas en el crecimiento de los films llamadas  $\epsilon_{res}$  [36]. La parte heterogénea, en cambio, corresponde a deformaciones locales con valor medio nulo en el volumen.

Analizando el caso en el cual se inducen tensiones en la interfaz por la aplicación de un campo eléctrico sobre el material ferroeléctrico. Dichas tensiones se originan en el efecto piezoeléctrico intrínseco de los materiales ferroeléctricos, que produce una deformación media sobre toda la muestra y que se denomina  $\epsilon_p$  [52]. Esta contribución se agrega al término homogéneo de la tensión, obteniendo la siguiente expresión [36],



$$\epsilon^{hom} = \epsilon_{res} + \epsilon_p \quad (1.12)$$

Este nuevo aporte tiende a aumentar la energía magnetoelástica del sistema magnético. Para minimizar dicha energía, los vectores de magnetización locales ( $m(\mathbf{r})$ ) rotan, provocando cambios en los autovalores  $\epsilon^0$  dados por la ecuación [36],

$$\epsilon_{ij}^0 = \frac{3}{2} \lambda_{ijkl} (m_k m_l - \frac{1}{3} \delta_{kl}) \quad (1.13)$$

donde  $\lambda_{ijkl}$  son los coeficientes magnetoelástico, y  $\delta_{kl}$  es la delta de Kronecker.

El efecto se ejemplifica sobre el sistema FeGaB/PZT. En la Fig. 1.12a1 se muestra la curva de polarización del PZT en función del campo eléctrico aplicado. Bajo esta curva se presenta la dependencia de tensiones con este campo cuando se cicla el campo eléctrico hasta un campo  $E_{max} < E_c$  (Fig. 1.12a2) y  $E_{max} > E_c$  (Fig. 1.12a3) respectivamente, donde  $E_c$  representa el campo eléctrico coercitivo. La Figura 1.12b muestra la respuesta de la magnetización a las tensiones inducidas por el campo eléctrico para los distintos casos.

### Acoplamiento mediado por cargas

En el caso que el acoplamiento entre el ferroeléctrico y material magnético esté mediado por cargas, cambios en el valor de la magnetización de saturación son esperables [54]. En la interfaz, las cargas inducidas por la polarización eléctrica, electrones o huecos, van a repeler o atraer los electrones polarizados en espín del material magnético. Dichos cambios en la densidad electrónica del material magnético es relevante a una distancia equivalente a la *spin-dependent screening length* ( $l_{sc}$ ) (ver Fig. 1.13) [55]. Los cambios en la magnetización del sistema a una distancia menor o igual a la  $l_{sc}$  están directamente relacionados a las cargas inducidas por el ferroeléctrico. Analizando la contribución de estas cargas desde un punto de vista microscópico, el cambio en la densidad electrónica provoca un aumento o disminución del nivel de Fermi ( $E_F$ ) dentro del rango de  $l_{sc}$  (ver Fig. 1.13b) [56]. El cambio en  $E_F$  también modifica la densidad de estados local (LDOS) de los *spin-up* ( $D\uparrow$ ) y *spin-down* ( $D\downarrow$ ) correspondientes al nivel  $E_F$ . Este cambio en LDOS puede modificar la polarización de espín ( $\eta$ ),

$$\eta = \frac{D\downarrow - D\uparrow}{D\downarrow + D\uparrow}. \quad (1.14)$$

El control de la polarización de espín es útil en diferentes aplicaciones tecnológicas, como por ejemplo para la modulación *in situ* del coeficiente TMR ( $\rho_{TMR}$ ) de

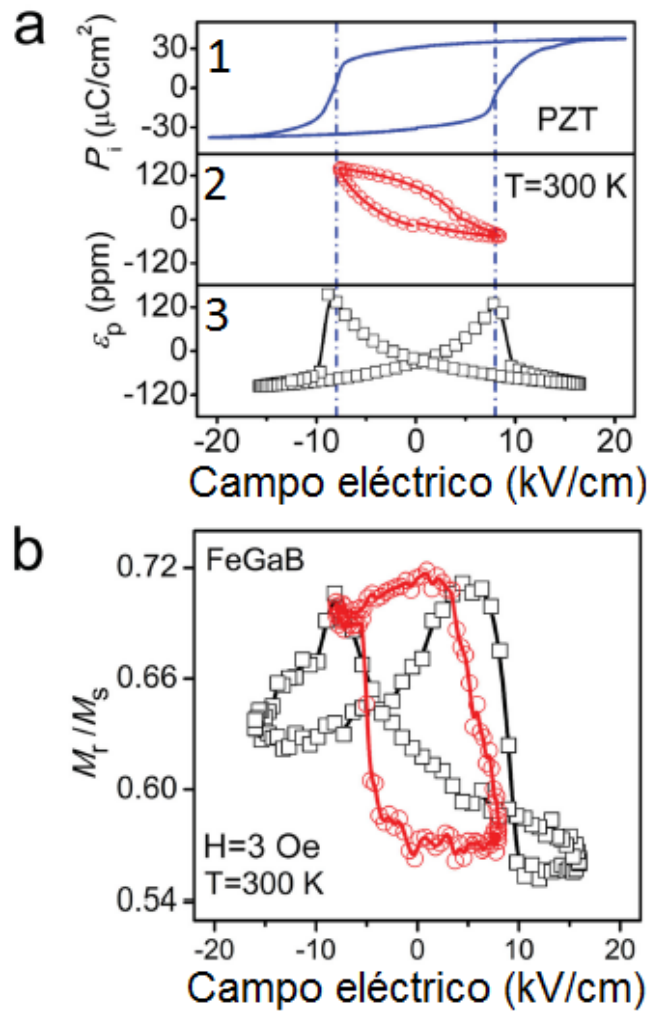


Figura 1.12: (a) 1- Polarización eléctrica en función del campo eléctrico para el sustrato PZT. 2- Tensión producida por el efecto del campo eléctrico para  $E_{\text{max}} < E_c$ . 3- Tensión producida por el efecto del campo eléctrico para  $E_{\text{max}} > E_c$ . (b) Magnetización remanente normalizada en función del campo eléctrico para los casos 1.12a2 (círculo) y 1.12a3 (cuadrado) [53].

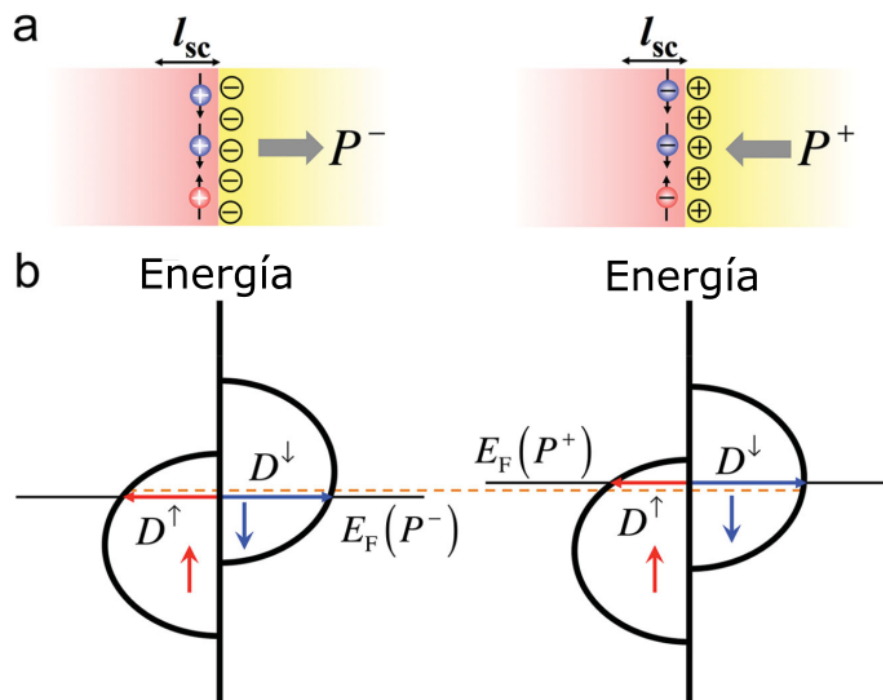


Figura 1.13: (a) Esquema de las cargas inducidas en la superficie por la polarización del ferroeléctrico las cuales pueden tanto atraer o repeler electrones (huecos) polarizados. Dichos cambios son solo relevantes a una distancia igual o menor a  $l_{sc}$  de la interfaz. (b) Cambio en  $E_F$  debido al cambio en la densidad de electrones polarizados en la interfaz con el ferroeléctrico, la línea punteada indica el nivel de Fermi para la polarización ferroeléctrica nula [36].

una juntura túnel magnética con una barrera ferroeléctrica, siendo  $\rho_{TMR}$ ,

$$\rho_{TMR} = \frac{2\eta_1\eta_2}{1 - \eta_1\eta_2} \quad (1.15)$$

donde  $\eta_1$  y  $\eta_2$  son la polarización de espín de cada una de las capas magnéticas [57]. Este fenómeno en el cuál es posible modificar  $\rho_{TMR}$  mediante la polarización del ferroeléctrica ha sido estudiada en numerosas junturas túneles multiferroicas (MFTJ), como por ejemplo en el sistema  $\text{Fe}/\text{BaTiO}_3(1\text{nm})/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  crecido sobre el sustrato  $\text{NdGaO}_3$  (001) [58].

La modificación del  $\rho_{TMR}$  no es la única manera en la cual es posible modificar el comportamiento de la MFTJ. Se ha demostrado que es posible cambiar la alineación de los espines desde una configuración ferromagnética a una antiferromagnética en la interfaz ferroeléctrico-manganita eléctricamente mediante las cargas inducidas por el ferroeléctrico, como es el caso de la heteroestructura  $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), [59, 60].

## 1.7. Espintrónica

En la electrónica convencional se controla el flujo de la carga eléctrica para almacenar, procesar y transmitir información en los circuitos integrados. En estos dispositivos, el grado de libertad de espín no tiene ningún rol. La utilización exclusiva de la carga eléctrica conlleva una serie de limitaciones, como la excesiva disipación de calor o el elevado consumo de energía, que están amenazando el continuo desarrollo en esta industria. Por esta razón hay una búsqueda intensa de nuevas tecnologías y efectos físicos que puedan solventar las falencias de la tecnología actual. Uno de los candidatos más prometedores es el campo de la espintrónica. En este campo se utiliza el grado de libertad de espín de los electrones o huecos como a su vez la interacción con el momento angular orbital [61, 62]. En este tipo de dispositivos la polarización de espín es controlada mediante una capa magnética que actúa como polarizador o analizador des espín o mediante el acoplamiento espín-órbita (SO).

Este campo de estudio recibió un notable impulso gracias al descubrimiento de la magneto resistencia gigante (GMR) en 1988 [63, 64] y su utilización para mejorar en gran medida el almacenamiento de los discos duros. Los sistemas en los cuales se puede observar GMR están compuestos por dos capas ferromagnéticas separada por un metal no magnético, dependiendo de la orientación relativa entre las capas ferromagnéticas la resistencia del conjunto cambia en gran medida. Al estar la magnetización orientada de manera paralela entre las capas se tiene el estado de menor resistencia, mientras que para la orientación antiparalela la resis-

tencia es mayor. Esto permite medir campos magnéticos mucho menores con gran precisión en comparación con los dispositivos utilizados en esa época. Si bien esta tecnología ya fue reemplazada por otro tipo de sistemas en los cuales se utilizan las denominadas juntas túneles magnéticas (MTJ) en las cuales el espaciador se reemplaza por un aislante, típicamente MgO, entre dos electrodos magnéticos, la utilización del espín como parte fundamental del funcionamiento del dispositivo continúa siendo indispensable. Este tipo de estructuras permite obtener valores de TMR del orden de 600% o 1000% [65, 66].

Sin embargo es importante remarcar que las posibilidades que ofrece la espintrónica son numerosas y no se limitan a las dos aplicaciones mencionadas previamente pudiéndose destacar a los dispositivos basados en la transferencia de torque por espín o *spin-transfer torque* (STT) que en conjunto con la utilización de TMR permiten obtener memorias magnéticas (STT-MRAM), que se caracterizan por consumir poca energía y gran durabilidad [67–69].

### 1.7.1. Generación de corriente de espín

Una parte fundamental de cualquier dispositivo basado en espintrónica es la generación de corrientes polarizadas en espín. Hay diferentes maneras en las cuales es posible realizar esto, las cuales varían considerablemente unas de otras.

En el caso de necesitar generar una corriente de espines polarizados en un metal no magnético hay diferentes opciones entre las que se puede destacar las siguientes: inyección de espines desde un ferromagneto, mediante campo magnético o eléctrico, foto-excitación de luz circularmente polarizada, gradientes térmicos y separación por Zeeman (ver Fig. 1.14) [62].

### 1.7.2. Magnetorresistencia hall de espín

La magnetorresistencia hall de espín o *spin hall magnetoresistance* (SMR) está íntimamente relacionada con una de las fuentes de generación de corrientes de espín polarizadas. La SMR se observa al tener en contacto una capa de un metal no magnético (NM) y un material magnético aislante, típicamente un material ferromagnético. Se basa en el fenómeno denominado efecto hall de espín o *spin hall effect* (SHE) el cual puede ser observado en metales pesados con un acoplamiento espín-órbita (SO) grande (Pt, Ta, etc). En estos materiales al aplicar un campo eléctrico la corriente eléctrica ( $J_c$ ) produce una corriente de espines polarizados ( $J_s$ ) transversal a  $J_c$  debido al acoplamiento SO produciendo una acumulación de espín ( $\sigma$ ) en los bordes de la muestra (Ver Fig. 1.15) [70]. Es importante destacar que tanto  $J_c$ ,  $J_s$  y  $\sigma$  son perpendiculares entre sí. Otro aspecto a destacar en el SHE es la eficiencia de conversión en la cual se compara la generación de corriente de

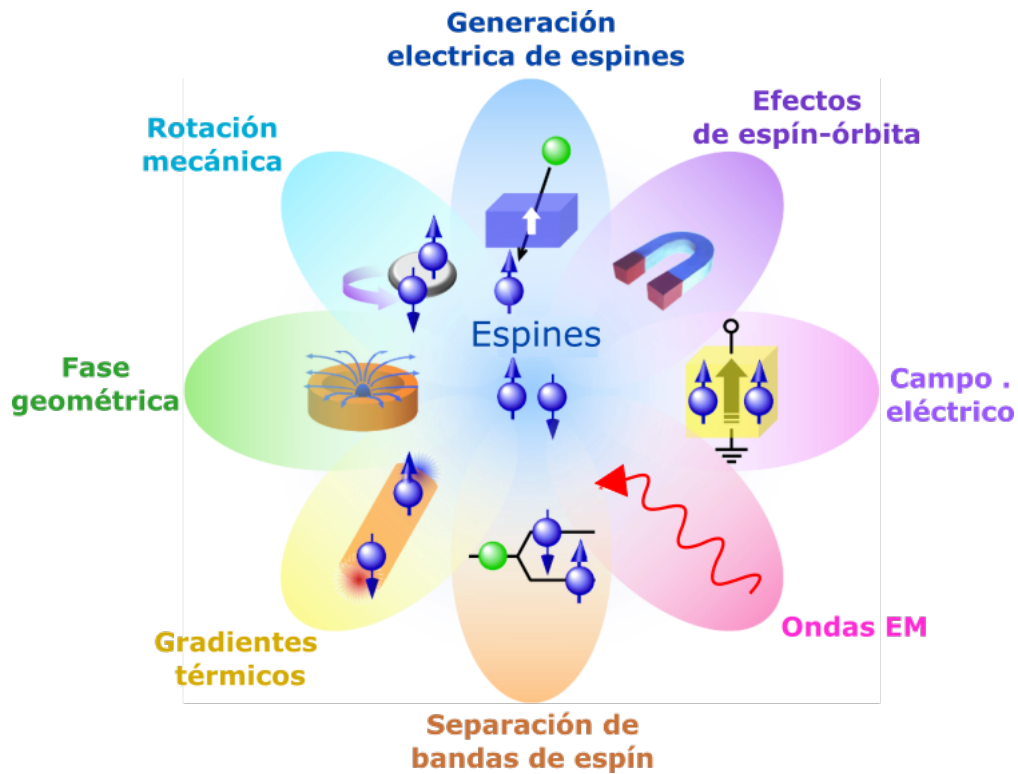


Figura 1.14: Esquema de los principales mecanismos para generar corrientes de espín polarizadas [62]

espín en función de la  $J_c$ . En los metales pesados esta eficiencia es superior dado que el acoplamiento SO es mayor en comparación a otros metales. Otro aspecto importante para estudiar la SMR es el efecto recíproco al SHE, el denominado efecto hall de espín inverso o *inverse spin hall effect* (ISHE), en el cual se convierte una corriente de espines polarizados en una corriente eléctrica transversal o voltaje (ver Fig. 1.15 b y c).

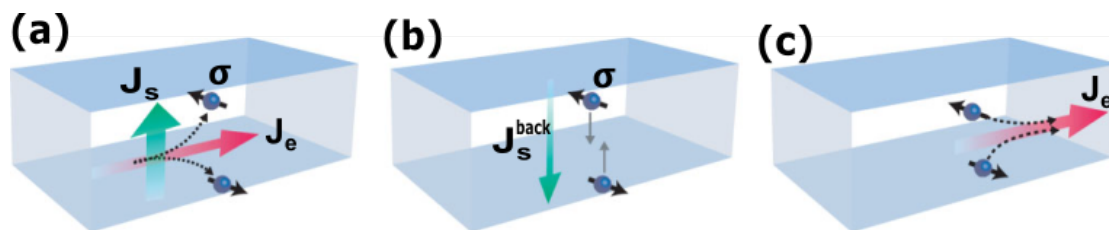


Figura 1.15: Esquema del (a) SHE y (b,c) ISHE en un metal NM con acoplamiento SO grande [70].

En el caso de un sistema compuesto por un metal NM adecuado para el SHE e ISHE y por un ferromagneto aislante, al circular una corriente eléctrica por el metal se produce una acumulación de espines en la interfaz entre ambos materiales. Dependiendo de la orientación relativa entre la magnetización  $M$  del ferromagnético, o material magnético, con  $\sigma$  parte de la corriente de espines puede ser absorbida por el material magnético. En el caso donde tanto  $M$  como  $\sigma$  sean paralelas, la  $J_s$

no puede ser absorbida por el ferromagneto mediante transferencia de torque de espín (SST) por lo tanto la resistencia del material no cambia (Ver Fig. 1.16a). En cambio, si son perpendiculares, parte de la corriente de espín es absorbida por STT dando como resultado una disminución de  $\sigma$  lo que provoca una reducción de la  $J_c$ , lo que es equivalente a un aumento de la resistencia [70, 71] debido a la disminución del ISHE (Ver Fig. 1.16b). Por lo tanto la resistencia del metal NM depende de la orientación de la M del ferromagneto, la cual puede ser modificada aplicando un campo magnético externo.

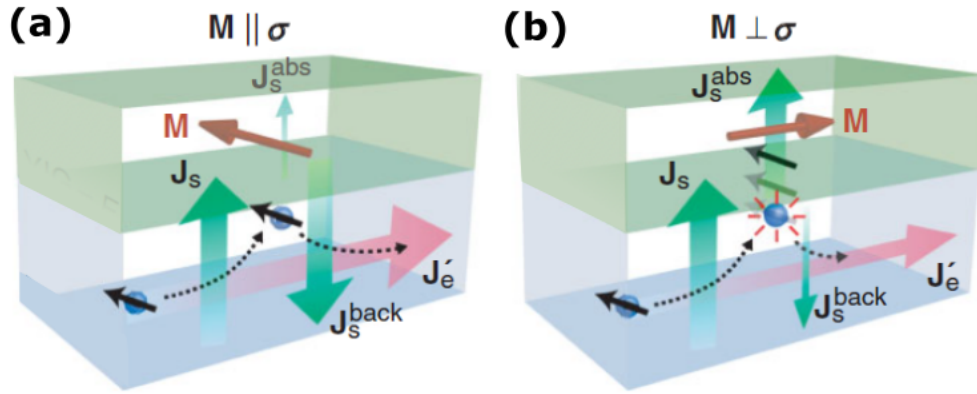


Figura 1.16: Esquema con la relación geométrica entre  $J_c$ ,  $J_s$  y  $\sigma$  en un sistema compuesto por un NM y un ferromagneto [70]

Para evitar contribuciones no provenientes de fenómenos relacionados puramente con las corrientes de espín, es fundamental garantizar que el metal NM continúe no siendo magnético a pesar de estar en proximidad con un material magnético. Este requerimiento es bastante complejo dado que en los metales pesados en contacto con un material magnético es posible que aparezca una señal magnética en torno a la interfaz debido al efecto de proximidad magnética (MPE) que puede distorsionar o enmascarar la contribución del SMR. En el caso de que el metal NM presente magnetización debido al MPE, es esperable que la AMR tradicional también deba ser tomada en cuenta dada la magnetización del metal. Sin embargo, en principio es posible diferenciar ambas contribuciones dada las diferencias en la simetría entre la AMR y el SMR. La dependencia de la resistencia en función de la magnetización para el SMR está dada por,

$$\rho_L = \rho_0 + \rho_1(1 - m_t^2) \quad (1.16)$$

donde  $\rho_L$  es la resistividad longitudinal,  $\rho_0$  es la resistividad de base de Drude, y  $\rho_1/\rho_0 = A_{smr}$  es la magnitud o amplitud de la SMR. En cambio para la AMR, la dependencia está dada por,

$$\rho_L = \rho_0 + \rho_1^*(1 - m_j^2) \quad (1.17)$$

donde  $\rho_1^*/\rho_0$  es la magnitud de la AMR [71]. Las componentes  $m_t$  y  $m_j$  son los cosenos directores de la magnetización  $M$ ,  $(m_j, m_t, m_n) = M/M_s$  donde  $M_s$  es la magnetización de saturación del material magnético, en las direcciones  $j$ ,  $t$  y  $n$ , siendo la dirección  $j$  paralela a  $J_c$ . Las direcciones  $t$  y  $n$  son direcciones en el plano y fuera del plano respectivamente.



# Capítulo 2

## Crecimiento de películas delgadas

El gran auge del estudio de las películas delgadas fue posible gracias en gran medida al desarrollo y continua mejora de diversas técnicas de crecimiento que permiten controlar con gran precisión los diversos parámetros y características del material, como el espesor, cristalinidad y la composición química entre otras. Todas las muestras estudiadas a lo largo de esta tesis fueron depositadas mayoritariamente utilizando la técnica de láser pulsada (PLD). Hay varios aspectos que deben ser tenidos en cuenta a la hora de definir los parámetros de crecimiento de las muestras mediante esta técnica que serán descriptos a lo largo de este capítulo.

### 2.1. Tipos de crecimiento de películas delgadas

Hay tres formas distintas en las cuales se puede crecer una película delgada. El crecimiento en islas o Volmer–Weber (ver Fig. 2.1a), el crecimiento capa por capa (*layer-by-layer*) o Frank–Van der Merwe (ver Fig. 2.1b) y el crecimiento mixto o Stranski–Krastanov (ver Fig. 2.1c) [34]. El crecimiento en islas ocurre cuando el material de la película delgada se agrupa en pequeños cúmulos o *clusters* estables que al aumentar el espesor de la película conforman islas tridimensionales. Este tipo de crecimiento se da típicamente cuando la energía de ligadura de los átomos o moléculas del material ablacionado por el láser del PLD es mayor en comparación con la energía de ligadura con el sustrato. Dicho comportamiento se suele observar cuando el material de la película delgada es distinto al del sustrato, sin embargo, no es común que suceda al crecer un óxido sobre un óxido, pero si es usual al crecer un metal o semiconductor sobre un óxido. En contraste, en el crecimiento capa por capa la energía de ligadura entre el material ablacionado y el sustrato es más elevada por lo que es posible la nucleación en dos dimensiones a diferencia del crecimiento tridimensional de las islas. El último tipo de crecimiento es una combinación del crecimiento capa por capa y el crecimiento en islas. Las primeras capas crecen capa por capa pero a partir de un espesor crítico deja de ser

energéticamente favorable ese tipo de crecimiento y comienzan a formarse islas de manera de minimizar la energía [34].



Figura 2.1: Esquema con los diversos tipos de crecimiento (a) Volmer-Weber (islas), (b) Frank-Van der Merwe (capa por capa) y (c) Stranski-Krastanov (mixto) [34].

Hay otros factores que pueden influir en el tipo de crecimiento de la película delgada. Estos factores pueden ser resumidos según Markov [72] de la siguiente manera:

1. Altas temperaturas del sustrato suele favorecer el crecimiento en islas o el crecimiento Stranski-Krastanov.
2. Una tasa de depósito elevada favorece el crecimiento capa por capa.
3. La discrepancia entre el parámetro de red del material depositado ( $a_d$ ) y del sustrato ( $a_s$ )  $\eta$  tiene un rol fundamental, entre mayor sea  $\eta$  más se favorece el crecimiento en islas. Típicamente valores de  $\eta < 0,1$  es requisito para el crecimiento epitaxial.
4. La orientación cristalográfica del sustrato también puede favorecer un tipo de crecimiento sobre otro. Para sustratos con orientaciones cristalinas con estructuras más compactas, como la (111) fcc o la (110) bcc, se promueve el crecimiento capa por capa en comparación con orientaciones con estructuras menos compactas.

## 2.2. Características generales de la técnica PLD

La técnica PLD se caracteriza por ser una de las más simples para crecer películas delgadas de gran calidad y a su vez se destaca por su versatilidad permitiendo

crecer óxidos, semiconductores, dieléctricos y otros tipos de materiales. Esta técnica se caracteriza por utilizar un láser pulsado de alta potencia. En la Fig. 2.2a se puede observar un esquema típico de un sistema de ablación láser. A continuación se describirán en detalle cada uno de los componentes del sistema PLD utilizado durante esta tesis así como la contribución de los parámetros de crecimientos más relevantes a la calidad de película delgada. Todas las muestras fueron fabricadas en el Laboratorio de Ablación Láser del INN- Centro Atómico Constituyentes.

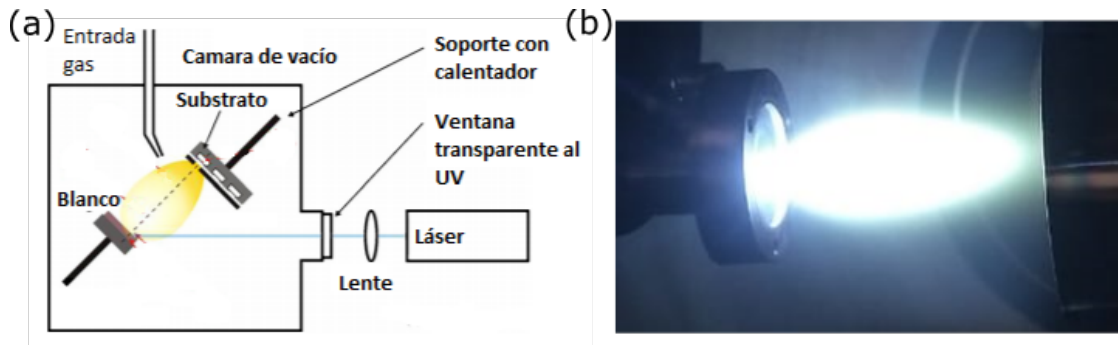


Figura 2.2: (a) Esquema de un sistema PLD [73]. (b) Pluma generada luego de que el láser impacte sobre el blanco.

### 2.2.1. Láser y afluencia

El rango típico de longitudes de onda para un láser de un sistema PLD se encuentra entre 200 nm y 400 nm dado que en este rango, la mayoría de los materiales más comúnmente utilizados como blancos presentan una notable absorción [74]. La duración del pulso del láser suele estar en el rango de 0,1 ns a 20 ns. La densidad de energía por unidad de área por pulso del láser al impactar en el blanco oscila entre  $0,1 \text{ J/cm}^2$  a  $10 \text{ J/cm}^2$  dependiendo del tipo de láser utilizado y de las necesidades de la muestra [75]. A la energía por unidad de área se la denomina afluencia y la misma es controlada mediante un sistema de lentes que permiten aumentar o disminuir el área de impacto del láser sobre el blanco. Este control resulta crucial dado que para generar el plasma es necesario que la afluencia supere cierto umbral el cual depende del material del blanco. A su vez es importante remarcar que la afluencia afecta considerablemente la calidad de la superficie de la muestra.

El láser del PLD utilizado es un Nd:YAG Quanta-ray Lab-190, cuyo armónico de 266 nm puede llegar en condiciones óptimas hasta 120 mJ.

### 2.2.2. Temperatura del sustrato

Controlar de manera precisa la temperatura del sustrato y garantizar que el calor se distribuya de manera homogénea en el mismo es fundamental para lograr

un crecimiento epitaxial en muchos materiales. En el caso de las manganitas el rango de temperaturas típicas de depósito varía entre 500 °C y 800 °C dependiendo del material a depositar y del sustrato utilizado.

### 2.2.3. Atmósfera de depósito

La atmósfera dentro de la cámara de depósito tiene tanto un rol activo como pasivo. En el caso del rol pasivo, el gas utilizado durante el proceso de crecimiento compensa las deficiencias de uno de los elementos durante el depósito, como es el caso del oxígeno en el crecimiento de los óxidos. Por esta razón durante el crecimiento de todas las muestras se utilizó una presión de oxígeno durante el depósito de entre 0,01 mbar y 0,3 mbar para minimizar las vacancias de oxígeno en las muestras. A su vez, el rol activo del gas modifica las propiedades físicas de la pluma, como su tamaño, y limita el camino libre medio de las partículas de mayor tamaño eyectadas al momento de producirse la ablación del blanco. El camino libre medio de las partículas se reduce con el aumento de la presión dentro de la cámara. Estos factores pueden afectar en gran medida las características de la superficie de la película delgada. Luego del depósito, es usual enfriar las muestras con una sobrepresión de oxígeno de manera de minimizar vacancias [74].

## 2.3. Carrusel de blancos

El sistema de ablación láser del CAC cuenta con un carrusel con espacio para seis blancos lo que permite realizar heteroestructuras compuestas por hasta seis materiales diferentes.

### 2.3.1. Distancia blanco-sustrato

La elección de la distancia blanco-substrato depende, en gran medida, de la longitud de la pluma. La distancia óptima blanco-sustrato varía dependiendo del material y densidad del blanco en conjunto con la presión del gas durante el depósito, dado que estos factores afectan considerablemente las dimensiones de la pluma [74].

### 2.3.2. Ventajas y desventajas de la técnica PLD

Las mayores cualidades de la técnica de ablación láser podrían resumirse en [73, 75]:

- Es posible producir películas delgadas con una estequiometría compleja utilizando un blanco con una estequiometría similar dado que el material ablacionado tiende a mantener la misma composición química que el blanco.
- La interacción blanco-láser está desacoplada de otros factores externos, como la presión de oxígeno, la temperatura o el tipo de sustrato, permitiendo ajustar estos parámetros externos sin afectar el proceso de formación del plasma.
- La energía cinética y de las interacciones internas de los átomos, moléculas e iones que componen la pluma es alta lo que provoca que al impactar con el sustrato dichos componentes tengan un exceso de energía apropiado para mejorar la adherencia y nucleación en el sustrato.
- Dada la naturaleza pulsada del láser en un sistema PLD es posible controlar con precisión el número de partículas que llegan al sustrato, lo que favorece el crecimiento capa por capa al ajustar debidamente la tasa de depósito. Esta característica de depósito permite obtener superficies e interfaces de gran calidad.

Una de las mayores desventajas de la técnica PLD es la presencia de partículas sobre la superficie de la muestra. Hay diversos parámetros y factores que determinan la densidad, forma y tamaño de las partículas, entre los que se destacan la afluencia del láser y la distancia blanco-sustrato entre otros. Las partículas se pueden clasificar en tres grupos dependiendo si su composición original al eyectarse del blanco era sólido, líquido o vapor al salir del blanco. Si bien el origen de las partículas puede ser complejo es posible distinguir los siguientes:

- Defectos en la superficie del blanco como por ejemplo fisuras, surcos u otro tipo de imperfecciones.
- Expansión rápida de burbujas de gas atrapadas debajo de la superficie del blanco debido a la acción del láser que pueden eyectar material de la superficie
- Salpicado de la fase líquida presente en la superficie del blanco debido a un sobrecalentamiento de la superficie, esto ocurre típicamente para láser de alta potencia.
- Condensación del material ablacionado debido a la supersaturación del mismo. Se observa principalmente cuando se utiliza una presión de gas elevada durante el depósito.

- Cuando la longitud de la pluma es menor que la distancia blanco-substrato las partículas que forman la pluma coalescen durante el vuelo generando la formación de partículas micrométricas sobre la superficie del sustrato.

Típicamente las partículas que tienen como origen la fase gaseosa suelen estar en el rango de los nanómetros mientras que las que provienen de una fase líquida o sólida suelen tener un tamaño típico del orden de los micrones o sub-micrones. La forma de las partículas puede dar indicios, también, de su fase original ya que las esféricas pueden asociarse con fases líquidas mientras que las de forma irregular suelen provenir de fases sólidas. En el caso de las partículas con origen en fase gaseosa, la forma típica puede ser tanto esféricas como poliédricas [74].

# Capítulo 3

## Técnicas experimentales

En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas durante la realización de esta tesis.

### 3.1. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD) fue utilizada para estudiar la estructura cristalina de las muestras así como para analizar las tensiones inducidas por el sustrato. Dado que dicha técnica provee información indispensable para corroborar el crecimiento epitaxial de las películas delgadas, es una de las mediciones fundamentales a la hora de caracterizar la muestra.

Al incidir sobre un cristal con un haz de rayos X monocromático de longitud de onda  $\lambda$ , los haces interactúan con la red cristalina de tal manera que los rayos se difractan. Para ciertos ángulos de incidencia del haz sobre la muestras, los rayos difractados interferirán de manera constructiva generando un máximo en la intensidad del rayo difractado 3.1. A dicha condición se la denomina difracción de Bragg y está dada por la siguiente relación,

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

donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz,  $d_{hkl}$  la distancia entre planos cristalinos con índice de Miller  $hkl$  y  $n$  un número entero que determina el orden de difracción [76].

Para analizar la estructura cristalina de las muestras epitaxiales crecidas en esta tesis se utilizó la configuración de haz paralelo que permite evitar desplazamientos de los picos por errores de alineación. La longitud de onda utilizada para realizar las mediciones fue  $\lambda = 1,540 \text{ \AA}$  y se realizaron barridos  $\theta/2\theta$  de diferentes amplitudes dependiendo de la ubicación de las reflexiones de interés. Dichas refle-

xiones permiten estudiar el crecimiento de las películas delgadas y las tensiones a las que se encuentra sometida dicha capa debido al sustrato mediante el análisis del parámetro de red obtenido del difractograma. Cabe destacar que debido a la geometría del haz incidente y reflejado en la configuración  $\theta/2\theta$  utilizada sólo es posible obtener información de los planos cristalinos paralelos al plano de la muestra. Por esta razón se realizaron mapas del espacio recíproco que si bien se basan en el mismo principio de analizar las reflexiones provenientes al cumplirse la difracción de Bragg, utilizan una geometría más compleja entre los haces y la muestra para obtener información proveniente de planos cristalinos que no son observables en una configuración tradicional [77].

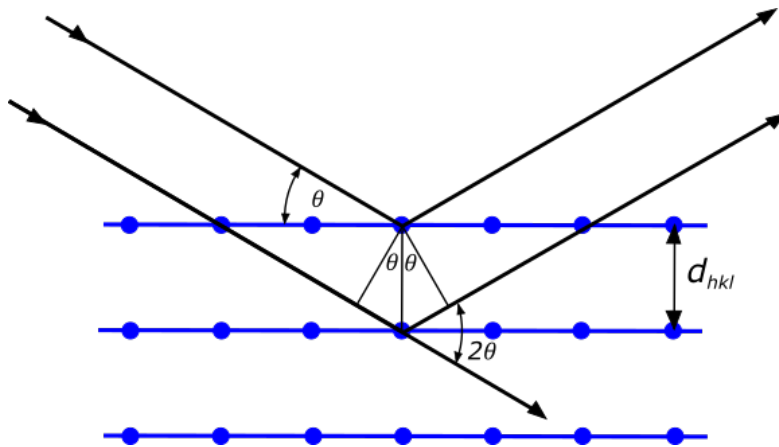


Figura 3.1: Esquema de la difracción de rayos X producida en un cristal [76].

## 3.2. Reflectometría de rayos X

Una parte crucial a la hora de fabricar películas delgadas es determinar con precisión el espesor de las mismas. Teniendo en consideración que el rango de espesores de las películas crecidas en este tesis se encuentra entre 3 nm y 100 nm, la técnica ideal para poder medir dichos espesores es la reflectometría de rayos X (XRR). Esta técnica consiste en la incidencia de un haz monocromático de rayos X de manera rasante sobre la muestra y el subsecuente análisis del haz reflejado. La incidencia de una onda sobre la interfaz entre dos medios, en este caso aire-film y film-sustrato, resulta en parte de la misma reflejada y otra transmitida cuyo comportamiento depende de la relación entre los índices de refracción de los diferentes medios. En el caso de los rayos X los índices de refracción de los materiales son ligeramente menores a 1 y están determinados por la siguiente expresión,



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

donde  $n$  es el índice de refracción,  $\delta$  es el coeficiente de dispersión y  $\beta$  el coeficiente de absorción. Estos coeficientes dependen de diversas características físicas de los materiales como el número atómico, la densidad y el radio atómico, entre otras.

Despreciando el término  $i\beta$  dado que el coeficiente  $\beta$  suele ser órdenes de magnitud menor al  $\delta$  en la mayoría de los materiales,  $n$  resulta menor a uno. Como resultado, para ángulos de incidencia suficientemente pequeños y menores a un ángulo  $\theta_c$  se produce una reflexión total interna del haz incidente en la superficie aire-film. Para ángulos mayores al  $\theta_c$ , parte de la onda se transmite hasta reflejarse en la interfaz film-sustrato (ver Fig. 3.2). Las ondas reflejadas sobre las dos interfaces interfieren constructiva o destructivamente dependiendo del ángulo  $\theta$  y del espesor de la película, produciendo oscilaciones en la intensidad de la señal detectada. El análisis del patrón de intensidades permite deducir el espesor de la muestra y otras cantidades de interés como la rugosidad y densidad del material. Cabe destacar que para esta técnica la cristalinidad de la muestra no es relevante.

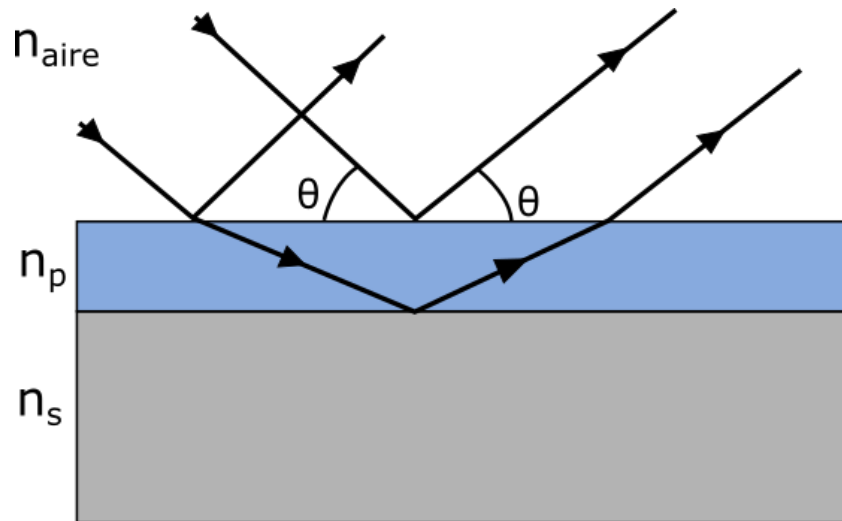


Figura 3.2: Esquema de la reflexión en una película delgada en XRR.

El análisis de los patrones de interferencia realizados en esta tesis se realizó utilizando el programa GenX el cual utiliza un algoritmo de evolución diferencial para el refinamiento de los patrones [78, 79]. Dicho programa permite estimar patrones de intensidades complejos provenientes de monocapas y heteroestructuras. Los experimentos de difracción y reflectometría de rayos X fueron realizados principalmente en el Centro Atómico Constituyentes con la colaboración del Dr. D. Vega y Dra. P. Angelomé. Adicionalmente, los mapas del espacio recíproco se

realizaron en el Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2) con la colaboración Dr. J. Santiso.

### 3.3. Mediciones de propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de las películas y multicapas investigadas en la tesis se estudiaron a través de medidas de magnetización en función de campo magnético y temperatura. Para realizar las mediciones se usaron magnetómetros de tipo SQUID que se destacan por su notable sensibilidad.

Las mediciones de SQUID fueron realizados en diversos laboratorios y centros de investigación: Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales en colaboración con el Dr. C. Acha, Instituto de Nanociencia de Aragón en colaboración la Dra. M. Aguirre y la Unité Mixte de Physique CNRS/Thales en colaboración con el Dr. J. Briático. En todos los casos se utilizó un MPMS de Quantum Design, que trabaja en un rango de 4 K a 400 K, alcanza campos magnéticos de hasta 7 T.

### 3.4. Técnicas de radiación de sincrotrón

Las técnicas de radiación de sincrotrón ofrecen múltiples herramientas para el estudio de las propiedades físicas de las películas delgadas. Para el estudio de las propiedades electrónicas se realizaron experimentos de espectroscopia absorción de rayos X (XAS).

#### 3.4.1. Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)

La espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) es una técnica de análisis de superficies que provee información específica de los elementos, tanto a nivel electrónico como magnético.

En los metales de transición, como es el caso del Mn, las propiedades magnéticas están determinadas principalmente por los electrones en el orbital  $d$ , los cuales puede ser estudiado en el borde de absorción L ( $L$ -edge). Dicho borde de absorción se caracteriza por presentar dos picos separados en energía por algunas decenas de eV denominados  $L_3$  y  $L_2$ . El origen de estos dos picos reside en el acoplamiento espín-orbita que desdobra el pico de absorción en dos asociados a las transiciones  $2p_{3/2} \rightarrow 3d_{5/2}$  ( $L_3$ ) y  $2p_{1/2} \rightarrow 3d_{3/2}$  ( $L_2$ ) [80]. La forma, la intensidad relativa y el área de los picos de absorción depende fuertemente de la valencia, del estado orbital y de espín de los iones 3d como el Mn [81].

En el caso de las mediciones XAS realizadas en esta tesis se analizó el borde de absorción L del Mn realizando barridos de energía entre 600 eV y 680 eV utilizando luz circularmente polarizada. El modo de medición utilizado fue el *total electron yield* (TEY). Las muestras fueron iluminadas de manera perpendicular al plano de la muestra donde la polarización de la luz incidente se mantuvo constante pero se varió el campo magnético entre 1,8 T y -1,8 T. Las mediciones fueron realizadas en el Advanced Light Source (ALS) del Lawrence Berkeley National Laboratory (California, Estados Unidos).

### 3.5. Microscopía de fuerza atómica

Teniendo en consideración la importancia de las superficies e interfaces en las películas delgadas es fundamental caracterizarlas. Teniendo en consideración que uno de los objetivos de este trabajo es estudiar heteroestructuras multiferroicas, las cuales se encuentran conformadas por sucesivas capas de distintos materiales, resulta crucial garantizar superficies con baja rugosidad, menor a 1 nm, de manera de garantizar un correcto apilamiento de las capas. Para estudiar la superficie de las muestras se utilizó la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) que permite estudiar la rugosidad, la presencia de partículas así como otros elementos relevantes de las muestras con resolución nanométrica.

A diferencia de otros tipos de microscopía que utilizan luz o electrones, la técnica AFM utiliza una sonda con una punta extremadamente delgada y afilada para mapear la superficie de la muestra y poder construir un perfil de alturas. Esta sonda se monta sobre un cantilever flexible sobre el cual incide un láser cuyo reflejo es detectado por un conjunto de detectores. Al interactuar la sonda con la muestra, el cantilever se flexiona provocando un cambio en la señal registrada sobre los detectores debido al cambio en la dirección del láser por la deflexión del cantilever (ver Fig. 3.3) [82]. Para controlar la posición de la muestra de manera precisa se utiliza un piezoeléctrico.

Hay diferentes tipos de modos de medición siendo los más comunes el modo contacto continuo y el modo *tapping* o contacto intermitente. Cada modo de medición requiere que se utilice un tipo de sonda específica. En el caso del modo contacto, la punta se mantiene en contacto sobre la superficie a lo largo de toda la medición manteniendo una deflexión constante del cantilever o lo que es lo mismo una fuerza constante entre el cantilever y la superficie de la muestra. El modo *tapping* el cantilever oscila a una frecuencia cercana a la frecuencia de resonancia entrando en contacto con la superficie de la muestra solamente en la parte descendente de la oscilación.

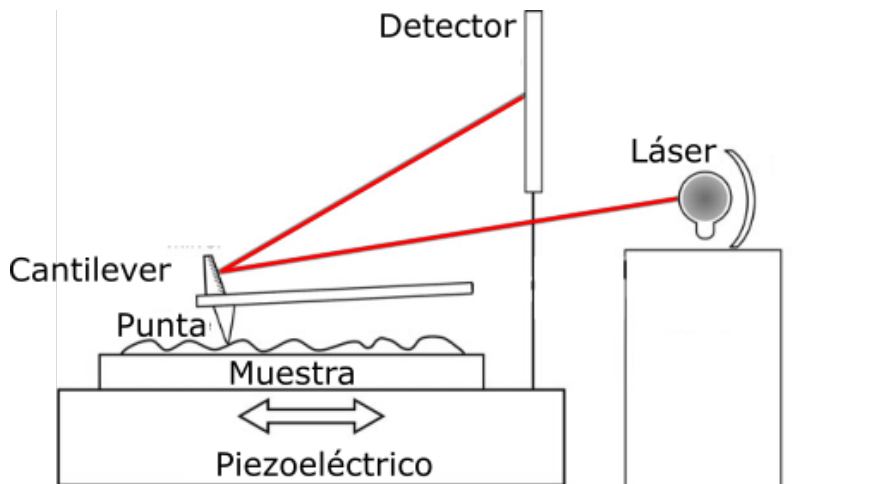


Figura 3.3: Esquema de los componentes básicos de un AFM [82].

### 3.6. Microscopía electrónica de transmisión

Para complementar el estudio de la estructura cristalina y apilamiento de las capas en las películas y heteroestructuras investigadas se realizaron medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Imágenes de alta resolución nos permiten visualizar la muestra a escala atómica mientras que experimentos EELS nos habilitan el estudio de la composición química de los films a través de su espesor. El modo utilizado para realizar los experimentos TEM es el conocido como HRSTEM-HAADF, el cual aumenta considerablemente la resolución de las imágenes y también diferenciar átomos con diferente número atómico [83].

Las mediciones de HRSTEM-HAADF fueron realizadas en las facilidades del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), bajo la supervisión de la Dra. Myriam Aguirre utilizando un FEI Titan G2 at 300-keV. Los espectros fueron analizados utilizando el programa *Digital Micrograph* de Gatan. Adicionalmente se analizaron mapas de las tensiones obtenidos a partir de las imágenes de HRSTEM mediante el programa *General Phase Analysis* (GPA) [84].

### 3.7. RHEED

Una vez realizado el depósito de las películas se realizaron mediciones de difracción de electrones de alta energía rasantes o *reflection high-energy electron diffraction* (RHEED) con un instrumental acoplado a la cámara de PLD, permitiendo realizar el análisis in-situ luego del depósito sin romper el vacío.

En esta técnica se hace incidir de manera rasante sobre la superficie de la muestra un haz de electrones de alta energía que al interactuar con la película delgada produce un patrón de difracción. A partir del patrón de intensidades y de otras características de dicho patrón es posible determinar diversas propiedades de

la muestra, entre las que se pueden destacar [85]:

- La periodicidad en arreglos de átomos
- La morfología de la superficie
- Tamaño de granos o dominios de la superficie
- Tipos de crecimiento de películas delgadas.

En la Fig. 3.4 se exhiben diversos patrones de RHEED según el tipo de superficie de la muestra [85]. Es importante destacar que dada las características de la técnica la información que se obtiene sobre las propiedades del material corresponde únicamente a las capas más superficiales. La técnica resulta útil para realizar una primera caracterización de las muestras depositadas y determinar el tipo de crecimiento de las mismas.

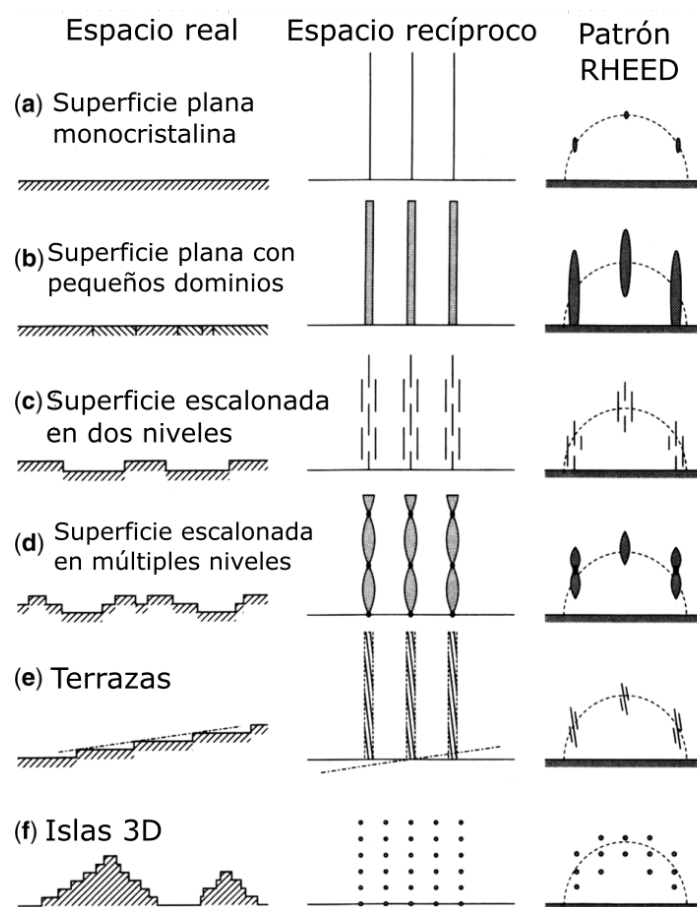


Figura 3.4: Esquema con de diferentes tipos de superficie de muestras junto con los patrones de RHEED correspondientes a cada una [85].

### 3.8. Mediciones de magneto-transporte

Las medidas de transporte se realizaron en la configuración de cuatro puntas en las cuales se analizó la dependencia en temperatura y campo magnético de la resistividad de las distintas muestras. Las medidas se llevaron a cabo en el rango de temperaturas entre 20K a 300K utilizando un crióstato con circuito cerrado de He gaseoso ARS DE-202. Para realizar la medida de resistencia se utilizaron dos conjuntos de equipos distinto dependiendo de la resistencia de las muestras. En el caso de las muestras más resistivas, rango entre 10 M $\Omega$  a 1 G $\Omega$  se utilizó un multímetro Agilent 2010. Para resistencias menores se usó una fuente de corriente AC-DC Keithley 6221 en conjunto con un nanovoltímetro Keithley 2182 pudiéndose realizar con esta configuración medidas con gran precisión. La temperatura se controló mediante el instrumento Lakeshore 331.

El set-up experimental para realizar las medidas de magneto-transporte se complementa con un electro-imán que provee un campo máximo de 1.5T. El imán esta instalado sobre una plataforma rotatoria que permite realizar estudios de dependencia angular de la magnetoresistencia anisotrópica (AMR) y magnetoresistencia a efecto Hall de Espin (SMR). Se dispone de una serie de portamuestras con distintas geometrías que permiten realizar variaciones angulares en los planos  $xz$ ,  $yz$  y  $xy$ , definidas por los ángulos  $\gamma$  (Fig. 3.5a),  $\beta$  (Fig. 3.5b) y  $\alpha$  (Fig. 3.5c) respectivamente. Para las mediciones de AMR se realizaron barridos en el plano  $xz$  variando  $\gamma$  (Fig. 3.5a), mientras que para las mediciones de SMR los barridos se realizaron en el plano  $yz$  variando  $\beta$  (Fig. 3.5b).

Para realizar todas las mediciones y controlar todos los instrumentos, se escribieron una serie de códigos en Python que se encuentran en el siguiente repositorio GitHub [86]. Dichos programas se confeccionaron teniendo en cuenta los requerimientos específicos de cada medición, permitiendo una gran flexibilidad para diseñar nuevos experimentos.

Las mediciones de transporte se realizaron en el Laboratorio de Nanoestructuras Magnéticas y Dispositivos del INN CNEA-CONICET nodo Constituyentes.

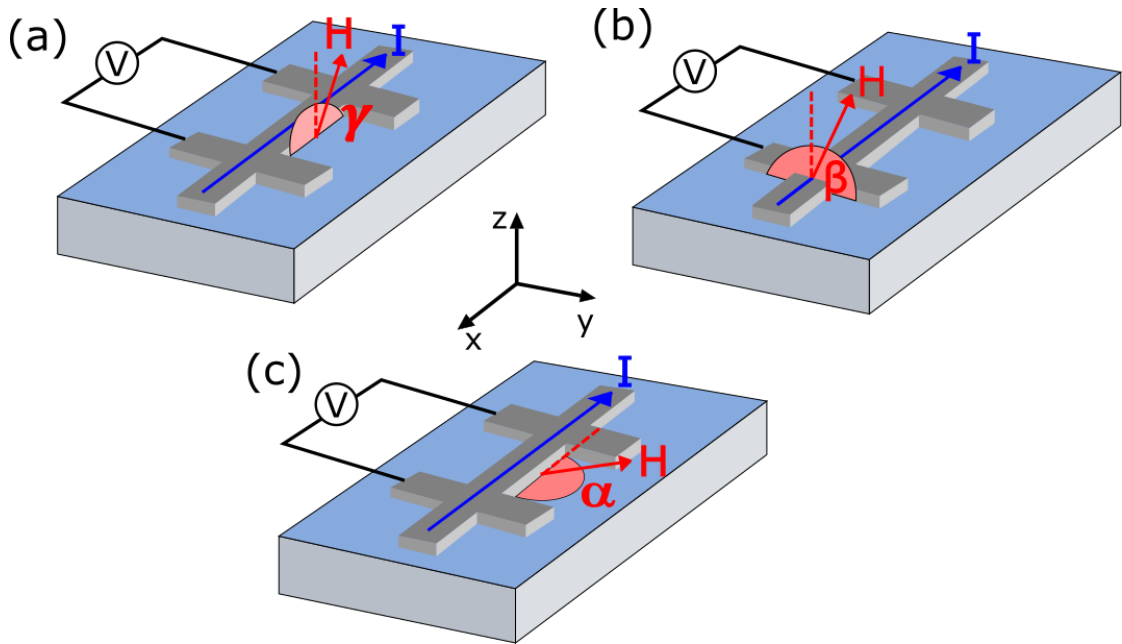


Figura 3.5: Configuración de las medidas de magnetoresistencia y variación angular en distintos planos según los ángulos (a)  $\gamma$  (plano  $xz$ ), (b)  $\beta$  (plano  $yz$ ) y (c)  $\alpha$  (plano  $xy$ ).

## 3.9. Caracterización ferroeléctrica

Con el objetivo caracterizar la ferroelectricidad de las heteroestructuras se realizaron medidas sobre películas delgadas de referencia. Dichas medidas consistieron en estudiar la respuesta polarización eléctrica de dichas películas en función del campo eléctrico.

### 3.9.1. Preparación de la muestra

La configuración más usual para estudiar la polarización eléctrica en film delgados es la denominada capacitor plano-paralela, en la cual el material ferroeléctrico o multiferroico se coloca entre dos electrodos conductores denominados electrodo inferior y electrodo superior (ver Fig. 3.6a) [87]. Como electrodo inferior se puede elegir entre dos opciones diferentes. Por un lado, utilizar para ello un sustrato conductor, como por ej. el SrTiO<sub>3</sub>:Nb, por el otro lado, utilizar una capa conductora bajo el material ferroeléctrico. Esta última opción fue la elegida para el diseño de las muestras estudiadas en esta tesis.

El uso de una capa adicional intercalada entre sustrato y film ferroeléctrico implica un nuevo desafío, y es el garantizar un crecimiento de calidad del resto de la multicapa. En esta tesis se eligió utilizar como electrodo inferior un niquelato de lantano de estructura tipo perovskita compatible con el de las otras componentes de la estructura, el LaNiO<sub>3</sub> (LNO).

Para la caracterización ferroeléctrica se utilizaron electrodos superiores de Pt

de  $20\ \mu\text{m}$  de diámetro y  $100\ \text{nm}$  de altura depositados ex situ por sputtering utilizando una máscara (Fig. 3.6b).

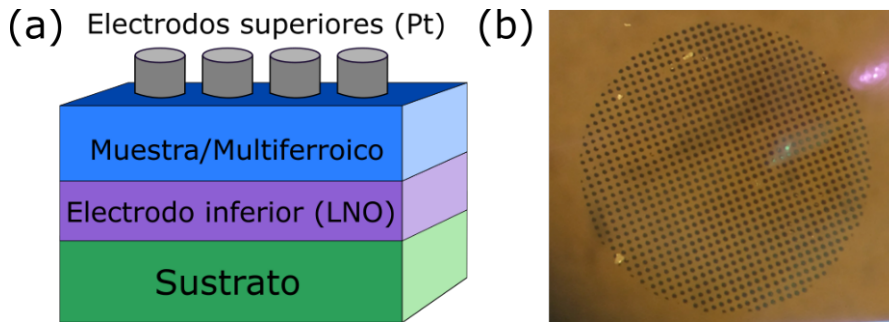


Figura 3.6: (a) Esquema de los electrodos para medir la ferroelectricidad en una película delgada. (b) Patrón de electrodos de Pt depositados sobre una muestra de referencia muestra.

### 3.9.2. Contacto eléctrico e instrumental de medición

Hay dos configuraciones posibles para realizar el contacto eléctrico con los electrodos, la denominada *top-bottom*, en la cual se contacta a uno de los electrodos superiores y al electrodo inferior, y la denominada *top-top*, en la cual se realizan ambos contactos en dos electrodos superiores distintos (ver Fig.3.7). En el caso de la configuración *top-bottom* se forma un capacitor entre el electrodo superior e inferior cuyo espesor es igual al espesor de la heteroestructura multiferroica. Como consecuencia de la diferencia entre electrodos superior e inferior, el ciclo de polarización eléctrica vs. campo eléctrico (P-E) podría ser asimétrico. En el caso de la configuración *top-top*, se tiene un circuito equivalente que consiste en dos capacitores conectados en serie, correspondiente a una muestra única con un espesor efectivo  $t^*=2t$ , donde  $t$  es el espesor de la heteroestructura multiferroica. En este tipo de conexión la asimetría en la respuesta eléctrica se compensa lo que evita posible efectos sobre el ciclo P-E.

En ambos casos para realizar el contacto eléctrico entre el electrodo correspondiente y el instrumental de medición se utilizaron micromanipuladores.

Para medir el ciclo P-E se utilizó un TFalyzer2000, que permite medir en el rango de frecuencias de  $5 \times 10^{-4}$  Hz hasta  $2 \times 10^6$  con un voltaje máximo de 25 V.

### 3.9.3. Modos de medición

Hay diferentes técnicas para realizar la medición del ciclo P-E en las cuales se aplica una serie de pulsos de voltaje con una forma y orden determinado para poder identificar la contribución ferroelectrica por sobre otras. Típicamente se modela a la muestra como un circuito RC en paralelo o, en otras palabras, como un capacitor



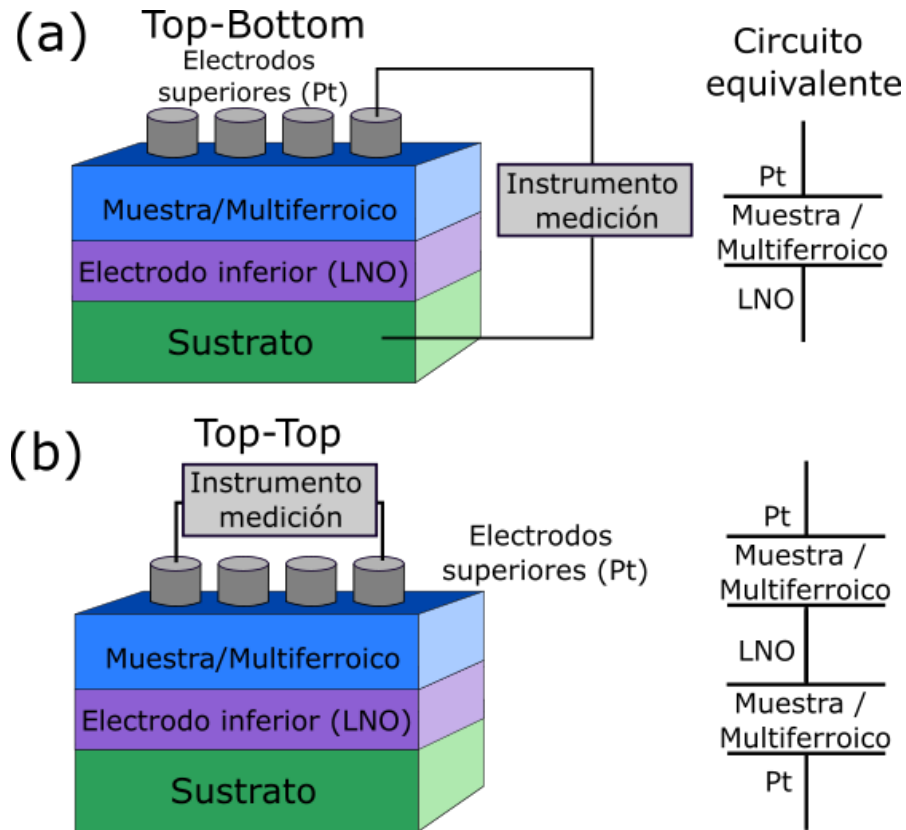


Figura 3.7: Configuración (a) *top-bottom* y (b) *top-top* para caracterización de ciclos P-E.

con pérdidas. La corriente medida  $I_{tot}$  se describe como  $I_{tot} = I_{DE} + I_R$ , donde  $I_{DE}$  es la corriente de desplazamiento, de origen capacitivo mientras que  $I_R$  es la corriente correspondiente a las pérdidas causadas por el material ferroeléctrico si no es totalmente aislante o por defectos. La corriente de desplazamiento a su vez puede separarse en dos contribuciones  $I_{DE} = I_{FE} + I_C$ , donde  $I_{FE}$  corresponde a la corriente generada por el movimiento de los dominios ferroeléctricos y  $I_C$  corresponde a la corriente generada por la carga del capacitor que conforman los electrodos. La respuesta típica para la corriente en función del campo eléctrico para un material ferroeléctrico muestra en la Fig. 3.8, donde observa un máximo centrado en el campo eléctrico coercitivo del sistema.

Para este trabajo se utilizó la técnica denominada Compensación de Corriente de Fuga Dieléctrica o *Dielectric Leakage Current Compensation* (DLCC), en la cual se compara la respuesta de la muestra al aplicar un serie de pulsos de voltaje a dos frecuencias distintas [88]. Esta técnica es especialmente útil para el estudio de películas delgadas dado que es efectiva para compensar la corriente proveniente de fugas resistivas [87,89]. El rango de frecuencias utilizado para excitar las muestras fue de 100Hz hasta 15 kHz.

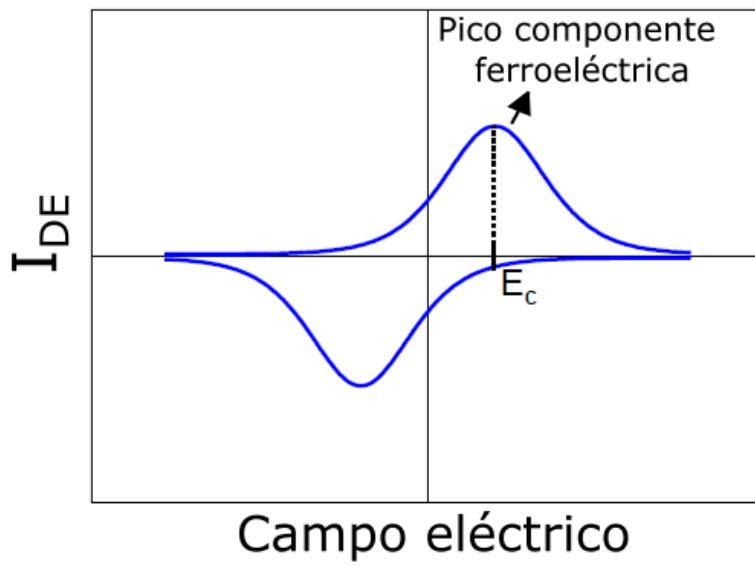


Figura 3.8: Corriente en función del campo eléctrico para un ferroeléctrico típico [87].

# Capítulo 4

## Caracterización de películas delgadas de $\text{CaMnO}_3$ crecidas sobre $\text{SrTiO}_3$ (001)

En este capítulo se describe el estudio realizado sobre los efectos de tensiones inducidas por el sustrato sobre las propiedades físicas de películas delgadas de  $\text{CaMnO}_3$  (CMO). Para realizar dicho estudio, se fabricaron una serie de films de diversos espesores que fueron depositados sobre sustratos monocristalinos de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) (001). Este sustrato se utiliza habitualmente para el crecimiento de óxidos y gracias a su estructura cristalina cúbica derivada de la perovskita es compatible con el CMO. Es importante destacar que los parámetros de red del CMO (3,72 Å en la aproximación pseudocúbica) y del STO (3,905 Å) no son iguales dado que presentan una diferencia de aproximadamente 4,8%. Esta discrepancia entre los parámetros de red tiene una repercusión considerable en las propiedades físicas del CMO, que se describirán en este capítulo.

Dada la relevancia del proceso de crecimiento de las muestras para el trabajo realizado se explicará en detalle el proceso de crecimiento de estas muestras.

### 4.1. Crecimiento, optimización y características de las películas delgadas de CMO

Como se explica en el capítulo 2, las muestras utilizadas para realizar trabajo se crecieron mediante la técnica PLD. Si bien en dicho capítulo se describe los conceptos básicos del crecimiento por PLD, en esta sección se explica en detalle el proceso de crecimiento de las películas de CMO, el cual puede extrapolarse al crecimiento de las otras capas utilizadas en este trabajo.

En primer lugar se adhiere el sustrato virgen sobre un portamuestra utilizando pintura de plata para garantizar un óptimo contacto térmico entre ambos elemen-

#### 4. Caracterización de películas delgadas de $\text{CaMnO}_3$ crecidas sobre $\text{SrTiO}_3$ (001)

tos. Luego se colocan tanto la muestra como el blanco dentro de una cámara de vacío. En dicha cámara se baja la presión hasta aproximadamente  $1 \times 10^{-5}$  mbar. Al llegar a dicha temperatura se comienza a calentar la muestra en alto vacío hasta la temperatura de depósito, que para las muestras de CMO es  $725^\circ\text{C}$ . Una vez alcanzada la temperatura óptima de depósito, se eleva la presión dentro de la cámara mediante un flujo constante de oxígeno. Este flujo se regula para mantener constante la presión durante el depósito. En el caso del CMO la presión de depósito óptima es 0,3 mbar. Luego de estabilizar tanto la temperatura como la presión se procede a realizar el depósito haciendo impactar el láser sobre el blanco. Al transcurrir el tiempo necesario para el espesor deseado, se interrumpe el camino del láser para detener el depósito. Se eleva la presión de oxígeno hasta los 100 mbar y se enfría la muestra hasta temperatura ambiente, donde la muestra es removida del portamuestra para su posterior análisis. En la tabla 4.1 se resume los parámetros de crecimiento más relevantes de las películas delgadas de CMO.

El espesor de las muestras se varió entre 3 nm y 30 nm. Considerando que todas las muestras descritas en este capítulo se crecieron sobre STO, se omitirá mencionar al sustrato para simplificar la notación al mencionar muestras específicas. Adicionalmente se utilizará la nomenclatura  $\text{CMO}_t$ , donde  $t$  representa el espesor, para llamar a las diferentes muestras de este capítulo.

Cabe destacar que tanto los valores de temperatura del sustrato como la presión de depósito se fijaron luego de un proceso de optimización donde se realizó un barrido de ambos parámetros. Al realizar dicho proceso se comparó la morfología de la superficie mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y la calidad de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X (XRD). Las condiciones seleccionadas fueron las que garantizaron una superficie plana con baja rugosidad, menor a 1 nm, y un crecimiento epitaxial.

Parámetro	Afluencia ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Presión depósito $\text{O}_2$ (mbar)	Presión enfriado $\text{O}_2$ (mbar)
Valor	0,5	725	0,3	100

Tabla 4.1: Parámetros de crecimiento de las películas de CMO crecidas sobre STO.

La tasa de depósito del material en cada serie de muestras fabricada se estimó a partir del ajuste de espectros de reflectometría de rayos X (XRR) realizados sobre muestras de referencia. Dicha tasa depende fuertemente de los parámetros de crecimiento elegidos siendo la afluencia del láser uno de los más determinantes. En la Fig. 4.1 se muestra la curva de XRR medida en una muestra de CMO de referencia, determinándose su espesor en 17.5 nm indicando que la tasa de depósito en esta serie fue de 13,84 nm/min.

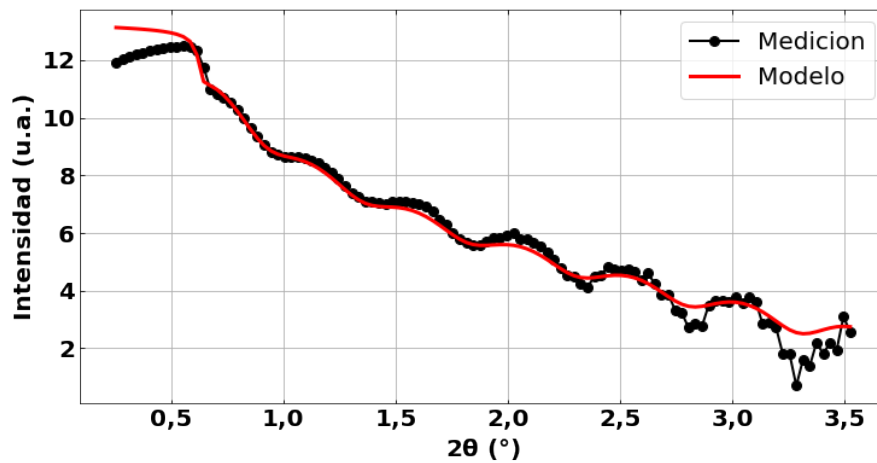


Figura 4.1: Reflectometría de una muestra de CMO y su ajuste realizado con el programa Genx. A partir del ajuste se estimó el espesor en  $t=17.5$  nm.

## 4.2. Caracterización estructural y topográfica

Una vez depositadas, la calidad de su superficie y cristalinidad de las muestras fueron analizadas *in situ* por RHEED. En la Fig. 4.2 se exhibe un patrón de difracción típico de las películas de CMO. El patrón de barras es característico de un crecimiento epitaxial y una superficie plana. Este tipo de patrones RHEED son un primer indicio que garantiza la buena calidad de las muestras.

Es importante hacer énfasis en que la técnica RHEED sólo es sensible a la superficie del material y por lo tanto es necesario realizar mediciones complementarias mediante diversas técnicas, rayos X y microscopía electrónica, para garantizar el crecimiento epitaxial de la capa de CMO.

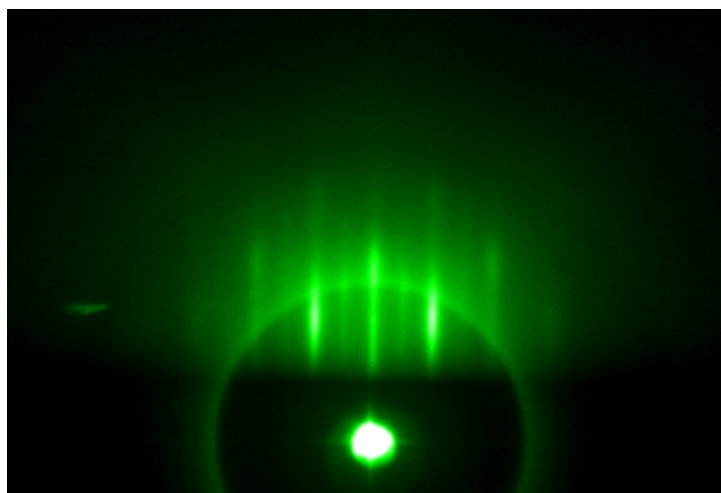


Figura 4.2: Patrón RHEED de la película CMO 3 nm.

La superficie de las películas delgadas también fue analizada mediante imágenes de AFM (ver Fig. 4.3), en las cuales se observó una superficie de gran calidad con bajo número de partículas en concordancia con los resultados de RHEED. La

#### 4. Caracterización de películas delgadas de $\text{CaMnO}_3$ crecidas sobre $\text{SrTiO}_3$ (001)

rugosidad RMS promedio de las muestras estimada es menor a 0,5 nm lo que confirma la excelente calidad de la superficie de las mismas.

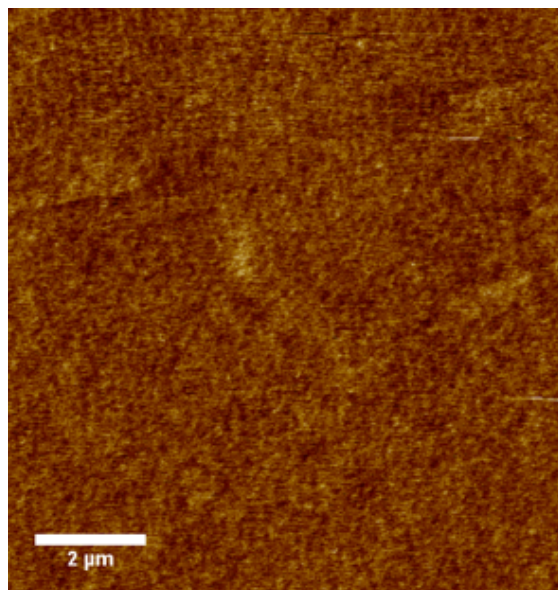


Figura 4.3: Imagen de AFM de la muestra CMO 3 nm.

En los difractogramas de las muestras de CMO más gruesas (mayores a 10 nm) obtenidos por la técnica XRD en la configuración  $\theta/2\theta$  se observan únicamente picos correspondientes a la reflexiones (00k) del CMO, indicando un crecimiento preferencial en dicha dirección (ver Fig. 4.4). Analizando la posición de las reflexiones del CMO es posible calcular el parámetro de red fuera del plano ( $a_{oop}$ ) cuyo valor se estimó en  $a_{oop} \approx 3,72\text{\AA}$ . Dicho parámetro es similar con el parámetro de red del CMO bulk en la aproximación pseudocúbica, lo que indicaría un crecimiento relajado o muy poco tensionado sobre el STO a pesar de la diferencia entre los parámetros de red de  $\eta = 4,8\%$  entre ambos materiales.

Para complementar los resultados obtenidos por XRD, se hicieron medidas del mapa de espacio recíproco (RSM). El RSM se construye a través de una colección de difractogramas adquiridos en el entorno de una reflexión de Bragg del sustrato. La reflexión del sustrato se utiliza como referencia para encontrar la reflexión de la película delgada. Para esta caracterización se estudió la muestra  $\text{CMO}_{10}$  en el entorno de la reflexión (103) del STO (ver Fig. 4.5). En dicha figura se observa las reflexiones de Bragg correspondiente al sustrato y a la película de CMO. A partir de los resultados del RSM es posible calcular el parámetro de red en el plano ( $a_{ip}$ ) y fuera del plano ( $a_{oop}$ ) a partir de las coordenadas  $Q_x$  y  $Q_y$  del espacio recíproco utilizando las ecuaciones,

$$a_{ip} = \frac{\lambda h}{2Q_x} \quad (4.1)$$

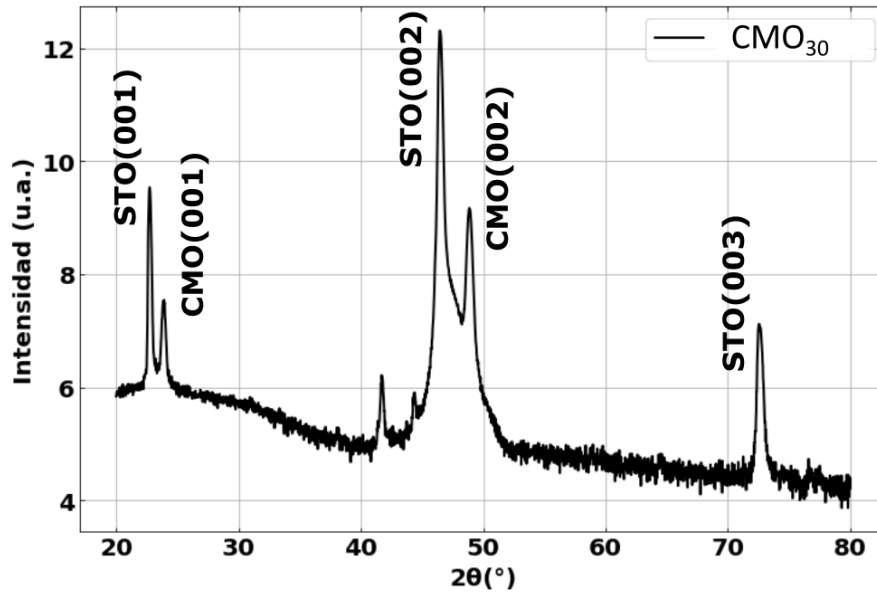


Figura 4.4: Difractograma de rayos X para la muestra CMO<sub>30</sub>.

$$a_{oop} = \frac{\lambda l}{2Q_y} \quad (4.2)$$

donde  $h$  y  $l$  son los índices de miller de la reflexión analizada y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados. Para estas mediciones se utilizó un electrodo de Cu para generar los rayos X de tal manera que la longitud de onda fue de  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

A partir de las ec. 4.1 y 4.2 se estimaron los parámetros de red de la muestra CMO<sub>10</sub> en  $a_{ip} = (3,74 \pm 0,01) \text{ \AA}$  y  $a_{oop} = (3,725 \pm 0,005) \text{ \AA}$ . Si consideramos que el parámetro de red del CMO *bulk* es  $3,72 \text{ \AA}$  en la aproximación pseudocúbica, los valores estimados  $a_{ip}$  y  $a_{oop}$  son ligeramente mayores al parámetro del *bulk*, siendo la diferencia menor del 0,5 %.

Es importante notar que las técnicas de rayos X mencionadas previamente pueden no ser lo suficientemente sensibles para estudiar el comportamiento de la estructura cristalina del CMO en la proximidad de la interfaz con el sustrato o el comportamiento de las capas más delgadas. Esto se debe a que la intensidad de las reflexiones de Bragg depende considerablemente de la cantidad de material iluminado. A menor espesor de la capa de CMO menor es la intensidad de la reflexión y por lo tanto resulta muy complejo estudiar dichas muestras mediante mediciones de XRD.

Para realizar un análisis local de la estructura cristalina de las películas de CMO se adquirieron imágenes de HRSTEM-HAADF. Por sus características, la técnica permite analizar las tensiones y defectos en la estructura cristalina hasta en películas ultradelgadas. Dichas imágenes revelaron un comportamiento mas complejo del originalmente esperable a partir de los resultados obtenidos por XRD.

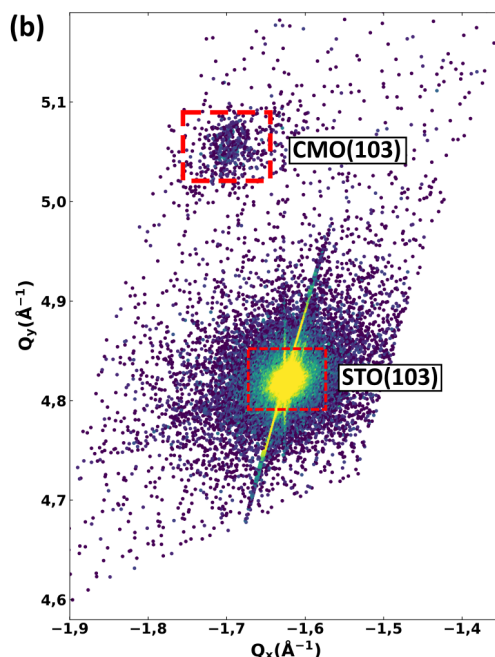


Figura 4.5: RSM medido para una muestra de  $\text{CMO}_{10}$  en el entorno a la reflexión (103) del sustrato. Se destacan las reflexiones correspondientes a cada uno de los materiales que conforman la muestra.

En la Fig. 4.6a se muestra una imagen de un corte transversal de HRSTEM-HAADF de una muestra de  $\text{CMO}_3$ . En dicha imagen es posible observar tanto parte del sustrato como la película delgada de  $\text{CMO}$  siendo de particular interés las capas más próximas al sustrato. A partir del análisis de las imágenes es posible distinguir dos regiones en la muestras denominadas  $\text{CMO I}$  y  $\text{CMO II}$  que se caracterizan por presentar una discrepancia considerable de los parámetros de red entre dichas regiones. El cambio entre ambas regiones sucede de manera abrupta. La primer región,  $\text{CMO I}$ , es la más próxima al sustrato y se caracteriza por presentar una estructura cristalina prácticamente cúbica. Esto es debido a que los parámetros de red  $a_{ip}^{\text{CMOI}}$  y  $a_{oop}^{\text{CMOI}}$  son muy similares, siendo el parámetro de red promedio  $a_p = (3,93 \pm 0,02) \text{ \AA}$ , el cual es muy cercano al parámetro de red del  $\text{STO}$  ( $a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$ ). Los parámetros de red fueron estimados utilizando el programa *Digital Micrograph DM3* promediando el valor entre diferentes filas y columnas a partir del patrón de intensidades de la imagen de HRSTEM-HAADF. En la Fig. 4.6b se exhibe un ejemplo de un patrón de intensidades medido a lo largo de la dirección [001] [90]. La línea gris continua de la Fig. 4.6a indica la región utilizada para calcular el patrón de intensidad. La región  $\text{CMO I}$  es extremadamente delgada con un espesor promedio de 1 nm.



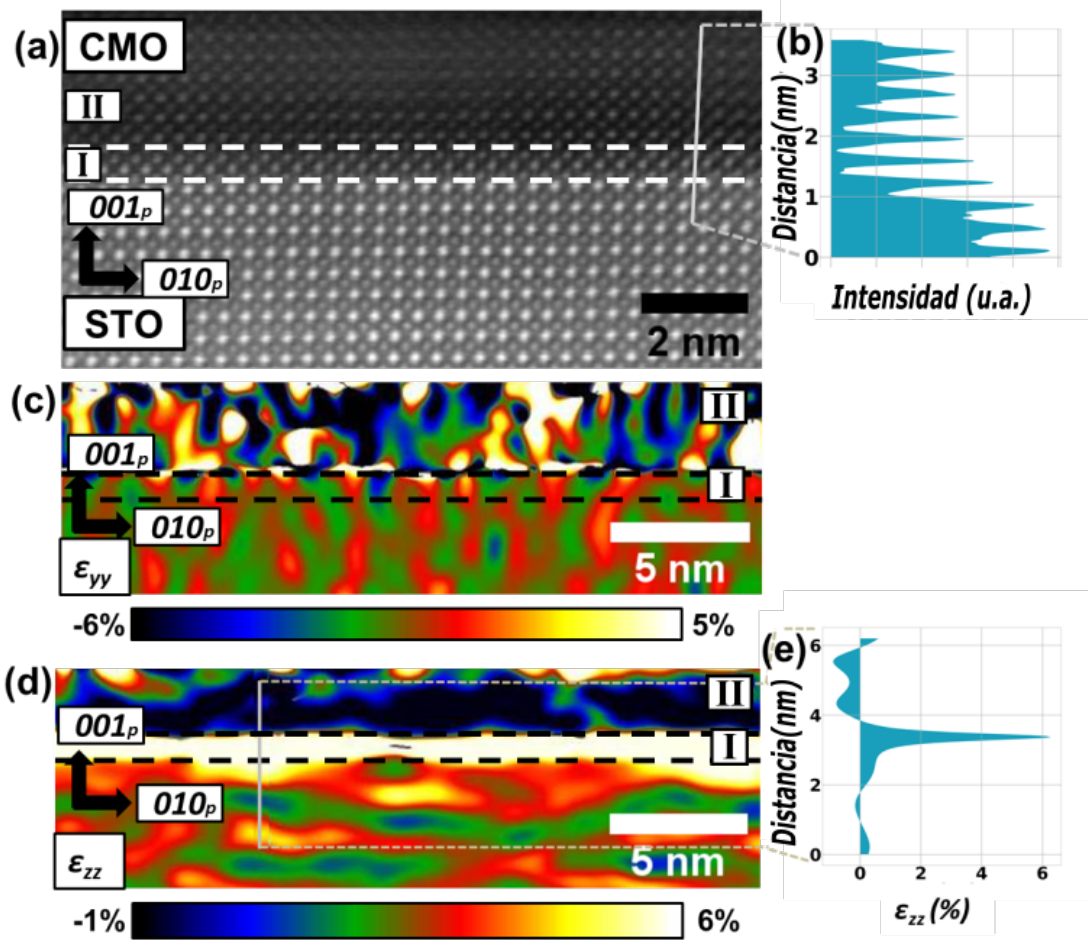


Figura 4.6: (a) Corte transversal de HRSTEM-HAADF de la muestra  $\text{CMO}_3$ , las líneas blancas punteadas demarcan dos regiones del CMO, CMO I y CMO II. (b) Perfil de intensidades de la imagen de HRSTEM-HAADF. Campo de tensiones en el plano (c) y fuera de plano (d), las líneas punteada marcan demarcan las regiones CMO I y CMO II. (e) Perfil de tensiones fuera del plano en la dirección 001.

#### 4. Caracterización de películas delgadas de $\text{CaMnO}_3$ crecidas sobre $\text{SrTiO}_3$ (001)

En la región CMO II, la estructura cristalina deja de ser cúbica y se observa un cambio progresivo de los parámetros de red  $a_{ip}^{CMOII}$  y  $a_{oop}^{CMOII}$  a medida que se aleja de la interfaz entre ambas regiones y se aproxima a la superficie de la muestra. El  $a_{ip}^{CMOII}$  se relaja de  $(3,88 \pm 0,02)$  Å a  $(3,77 \pm 0,02)$  Å mientras que  $a_{oop}^{CMOII}$  lo hace de  $(3,78 \pm 0,02)$  Å a  $(3,68 \pm 0,02)$  Å. Considerando la discrepancia entre ambos parámetros de red en el plano y fuera del plano del CMO en conjunto con la estructura cúbica del sustrato, es razonable considerar que en la región CMO II la estructura de la película del CMO es tetragonal.

A partir de las imágenes de HRSTEM-HAADF es posible obtener también el campo de tensiones en el plano ( $\varepsilon_{yy}$ ) y fuera del plano ( $\varepsilon_{zz}$ ) de la muestra mediante el programa *Geometrical Phase Analysis* (GPA) de *Digital Micrograph* [91–93]. Para calcular el campo de tensiones, el programa calcula el parámetro de red promedio del sustrato y compara dicho parámetro con el obtenido mediante el análisis de las imágenes de HRSTEM-HAADF. Por lo tanto este estudio de las tensiones es relativo al sustrato y por lo tanto no es una medida absoluta. Los colores claros indican la presencia de tensiones expansivas, mientras que los colores oscuros indican que la estructura presenta tensiones compresivas respecto del parámetro de red del sustrato. Los tonos rojos y verdes indican que la estructura no presenta una discrepancia considerable con la estructura del sustrato.

Al estudiar las tensiones en el plano ( $\varepsilon_{yy}$ ) de la Fig. 4.6c se observan dos regiones que coinciden con las regiones CMO I y CMO II. En la región I el campo de tensiones es similar al observado en el sustrato dada la similitud de los colores. Si consideramos que el parámetro de red del CMO *bulk* (3,72 Å) es menor al del STO (3,905 Å), la estructura del CMO debe expandirse para obtener un campo de tensiones similar al del sustrato. Luego se observa un cambio abrupto del campo de tensiones caracterizado por la presencia de regiones comprimidas, colores oscuros, y tensiones expandidas, colores claros. Este tipo de comportamiento de las tensiones es típica para películas con crecimiento en columnas o de tipo mosaico.

En el caso de las tensiones fuera del plano ( $\varepsilon_{zz}$ ) (ver Fig. 4.6d) también es posible distinguir dos regiones que coinciden con las regiones CMO I y CMO II. En la región más próxima al sustrato se observa un aumento considerable de la tensión, respecto del sustrato, de hasta 6% para luego reducirse rápidamente indicando una relajación considerable del CMO. En la Fig. 4.6e se muestra un perfil de tensiones a lo largo de la película de CMO en donde se puede apreciar claramente el pico correspondiente a la región tensionadas con la correspondiente relajación del sistema al alejarse del sustrato.

Al repetir el estudio en la muestra  $\text{CMO}_{20}$  fue posible distinguir las dos regiones mencionadas en la muestra  $\text{CMO}_3$  (ver Fig. 4.7a). El parámetro de red  $a_{oop}$  en la superficie del CMO estimado mediante las imágenes de HRSTEM-HAADF es

consistente con el valor calculado a partir de los resultados de XRD para muestras de un espesor similar. Es importante destacar que el parámetro de red obtenido mediante la técnica XRD es un promedio sobre todo el espesor de la muestra y que es poco sensible a espesores muy delgados de muestra. Por lo tanto no es posible observar la capa tensionada de CMO cercana a la interfaz.

Continuando con el análisis de las imágenes de HRSTEM-HAADF, en la muestra CMO<sub>20</sub> fue posible observar defectos claros en la estructura cristalina. En la Fig. 4.7a se destaca un tipo de defecto común en las perovskitas denominado defectos Ruddlesden-Popper (RP) [94–97]. Estos defectos pueden ser identificados en las imágenes como líneas ligeramente más oscuras como la que se encuentra marcada en la Fig. 4.7a y se caracteriza por presentar un desplazamiento de la estructura cristalina de media celda unidad, cambiando una fila de Mn en una fila de Ca (ver Fig. 4.7b). Estos defectos también se pueden observar en las imágenes de GPA (ver Fig. 4.7c y 4.7d) donde se destaca un aumento considerable de la tensión en la estructura cristalina entorno al defecto RP de hasta un 40%. Fuera de estas regiones la estructura se encuentra más comprimida en relación con el sustrato, indicando una relajación de la estructura cristalina del CMO.

Las medidas de HRSTEM-HAADF permitieron indagar las características del crecimiento de las películas delgadas de CMO a nivel atómico. Se logró identificar dos capas, una capa delgada denominada CMO I menor a 1 nm pegada a la interfaz con el sustrato. La estructura de dicha capa es prácticamente cúbica y tiene una estructura expandida respecto del CMO masivo. La segunda región se denominó CMO II y se extiende desde el final de la región CMO I hasta la superficie de la muestra. En dicha región se observa una estructura tetragonal caracterizada por una relajación progresiva de los parámetros de red en el plano y fuera del plano. En la muestra CMO<sub>20</sub>, se destaca que las capas más próximas a la superficie tienen una estructura prácticamente relajada, con parámetros de red similares al *bulk*. También fue posible observar defectos RP o de apilamiento en las películas delgadas de CMO. Los efectos de tensiones y defectos son críticos en la definición de las propiedades eléctricas y magnéticas de las muestras [98].

La dependencia de la estequiometría de las muestras muestra una clara correlación con la variación de la estructura cristalina. Los resultados EELS (ver Fig. 4.8) mostraron un exceso de iones de Mn, vacancias de oxígeno y una ligera deficiencia de iones de Ca en las primeras capas atómicas más próximas a la interfaz. Si bien esta deficiencia de O es mayor en los primeros 3 nm de la película de CMO, región CMO I, esta se mantiene durante varios nanómetros siendo relevante en la región CMO II. Estas vacancias de O pueden modificar la valencia del Mn, provocando que en la película de CMO coexistan regiones con Mn<sup>4+</sup> y Mn<sup>3+</sup>. Si bien es esperable que las zonas con mayor concentración de Mn<sup>3+</sup> estén más próximas en a la

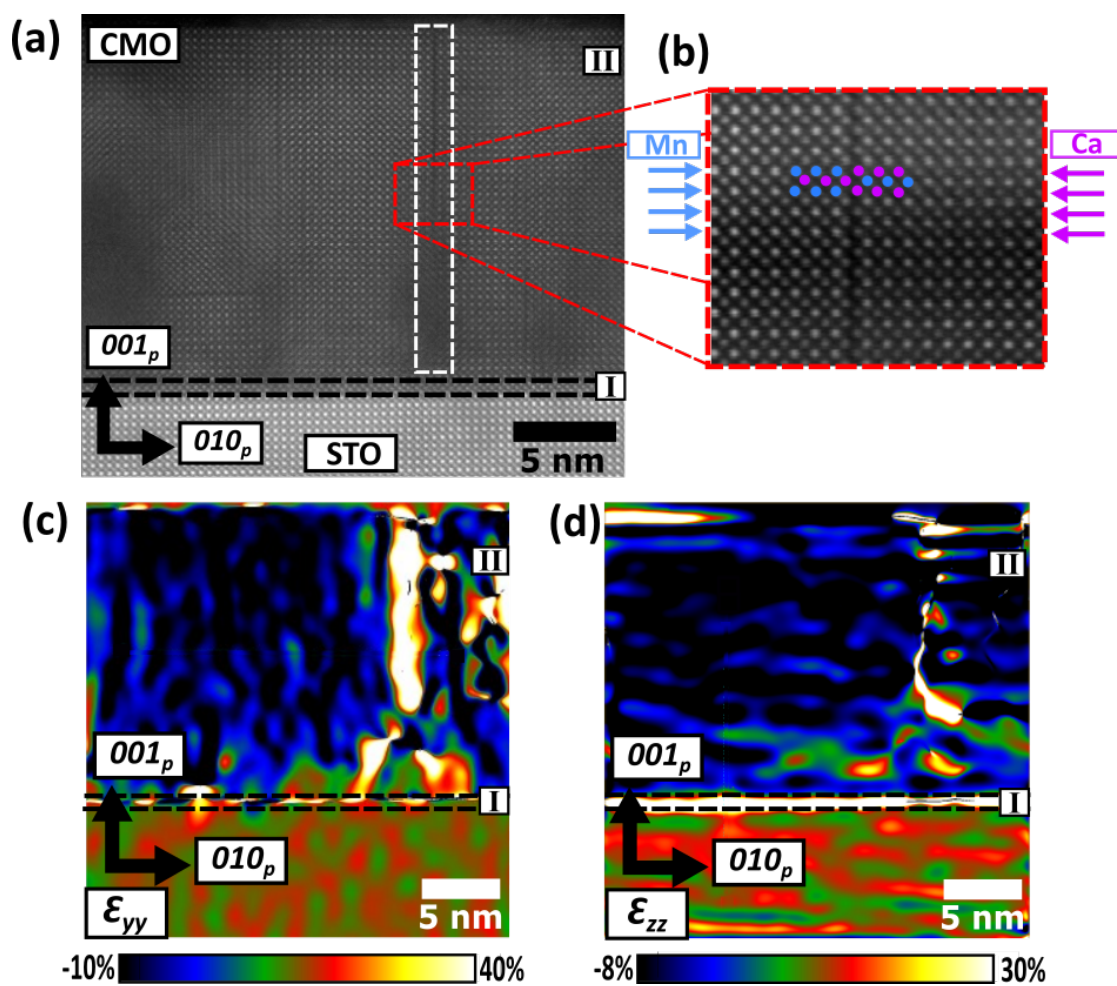


Figura 4.7: (a) Corte transversal de HRSTEM-HAADF de la muestra  $\text{CMO}_{20}$ . la línea blanca punteada destaca un defecto RP. (b) Imagen ampliada de un defecto RP donde es posible observar el desplazamiento de media estructura cristalina en el cual las filas de Mn (círculos celestes) cambian por Ca (círculos violetas) y viceversa. (c) y (d) Campo de tensiones en el plano y fuera de plano respectivamente, las líneas punteadas negras marcan la interfaz entre el sustrato y la región CMO I y entre las regiones CMO I y II.

interfaz, región CMO I, es razonable considerar que en la región CMO II también hay una proporción apreciable de  $\text{Mn}^{3+}$ .

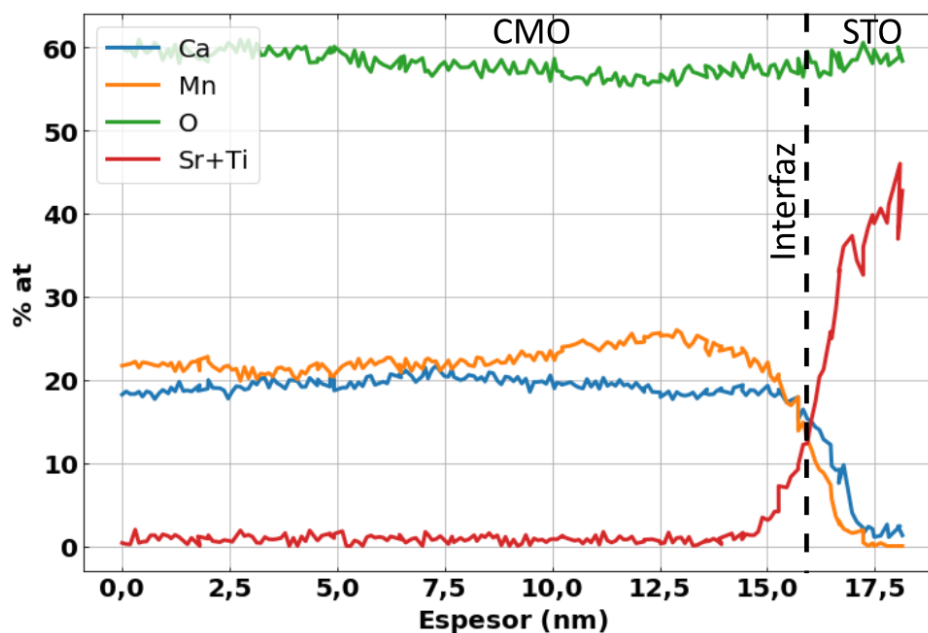


Figura 4.8: Estequiometría de una película de  $\text{CMO}_{20}$  en función del espesor obtenida mediante la técnica EELS. La línea punteada indica la interfaz con el sustrato.

### 4.3. Espectroscopia de rayos X

Se utilizó la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) para examinar el estado de oxidación del Mn y complementar los resultados obtenidos por EELS. Cambios en dicho estado de oxidación respecto del nominal, que para el CMO bulk es  $\text{Mn}^{4+}$ , pueden tener consecuencias en las propiedades eléctricas y magnéticas [98, 99].

Es importante destacar que dada las características de la técnica la misma examina únicamente una profundidad de algunos nanómetros desde la superficie. Considerando esto, se estudiaron films de diferentes espesores para analizar el estado de oxidación del Mn en las regiones CMO I y CMO II. Las muestras estudiadas fueron la  $\text{CMO}_3$  y la  $\text{CMO}_{30}$  y los experimentos se realizaron a tres temperaturas distintas 50 K y 80 K. Los espectros se normalizaron en función del máximo para facilitar la comparación.

Los máximos de absorción  $L_3$  y  $L_2$  de la muestra  $\text{CMO}_3$  están desplazados hacia energías menores en comparación con los máximos de la muestra  $\text{CMO}_{30}$  (ver Fig. 4.9). El máximo de absorción  $L_3$  es especialmente sensible a cambios en el estado de oxidación del Mn, el cual puede desplazarse hasta 1,4 eV al cambiar de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  [81, 98, 100]. En la muestra  $\text{CMO}_3$  el máximo del pico  $L_3$  se encuentra

#### 4. Caracterización de películas delgadas de $\text{CaMnO}_3$ crecidas sobre $\text{SrTiO}_3$ (001)

en  $(638,4 \pm 0,1)\text{eV}$  mientras que para la muestra de mayor espesor la posición se calculó en  $(639,6 \pm 0,1)\text{eV}$  (ver tabla 4.2). El desplazamiento del máximo del pico  $L_3$  a menores energías es un indicio de una mayor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  en la muestra  $\text{CMO}_3$  en comparación con la muestra de 30 nm.

En conjunto con el análisis de la posición del máximo, se analizó la intensidad del espectro en los valores de energía correspondientes los máximos de absorción de muestras de referencia con  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  reportados por Schmid y colaboradores [81]. Al comparar las intensidades en el espectro obtenido en las energías correspondientes a los diferentes estados de oxidación, es posible obtener un panorama más claro del comportamiento del Mn en función del espesor. Los valores calculados se encuentran en la tabla 4.2. En la muestra  $\text{CMO}_3$  la mayor intensidad relativa se observa para el estado de oxidación  $\text{Mn}^{3+}$  donde se estimó dicho valor en  $\text{Int. Mn}^{3+} = 0,975$ , mientras que la menor intensidad relativa corresponde al  $\text{Mn}^{4+}$ , cuyo valor se calculó en  $\text{Int. Mn}^{4+} = 0,800$  (ver tabla 4.2). Al normalizar las  $\text{Int. Mn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  por la intensidad del  $\text{Mn}^{4+}$ , se observa que en ambos casos son más preponderantes las contribuciones del  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  que la contribución del  $\text{Mn}^{4+}$ . Para la muestra  $\text{CMO}_{30}$  la  $\text{Int. Mn}^{4+}$  aumenta apreciablemente, mientras que la  $\text{Int. Mn}^{2+}$  se reduce. Si bien se observa un aumento de la  $\text{Int. Mn}^{3+} = 0,985$  en comparación con la muestra  $\text{CMO}_3$ , al comparar la intensidad de dicha posición con la del  $\text{Mn}^{4+}$  se observa una reducción del peso de la contribución del  $\text{Mn}^{3+}$ . Resumiendo, la muestra de menor espesor presenta una mayor contribución de Mn con estados de oxidación menores al  $\text{Mn}^{4+}$ , el cual es el estado de oxidación nominal del CMO masivo.

A partir de estos resultados se puede concluir que la región CMO I, presenta una mayor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  que la región CMO II la cual es censada principalmente con la muestra  $\text{CMO}_{30}$ . En el caso de la medición realizada a 80 K se observa un comportamiento similar al obtenido a 50 K.

Muestra	Posición $L_3$ (eV)	Int. $\text{Mn}^{2+}$	Int. $\text{Mn}^{3+}$	Int. $\text{Mn}^{4+}$	Int. rel. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$	Int. rel. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$
$\text{CMO}_3$	$638,4 \pm 0,1$	0,947	0,975	0,800	1,185	1,220
$\text{CMO}_{30}$	$639,6 \pm 0,1$	0,794	0,985	0,963	0,824	1,023

Tabla 4.2: Tabla comparativa entre los resultados de XAS obtenido para las muestras de  $\text{CMO}_3$  y  $\text{CMO}_{30}$  crecidas sobre STO.

La diferencia de energía entre los picos  $L_3$  y  $L_2$  ( $\Delta E(L_3 - L_2)$ ) también puede utilizarse para estimar el estado de oxidación del Mn. La diferencia de energía se reduce al aumentar el estado de oxidación del Mn por lo que es posible utilizar dicha diferencia también para comparar ambas muestras [81]. En el caso de la muestra  $\text{CMO}_3$  a 50 K la diferencia de energía se estimó en  $(11.4 \pm 0.2)$  eV, mientras que para la muestra  $\text{CMO}_{30}$  la diferencia se reduce a  $(10.6 \pm 0.2)$  eV. Un cambio



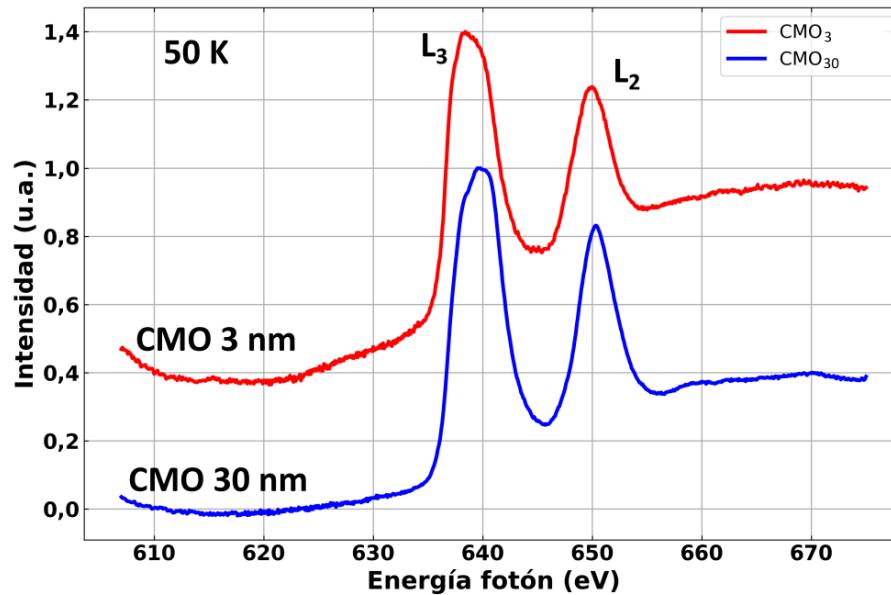


Figura 4.9: Patrón XAS en el borde L del Mn para las muestras  $\text{CMO}_3$  y  $\text{CMO}_{30}$  adquirido a 50 K.

similar se observa también para ambas muestras al realizar la medición a 80K. Estos resultados también confirman que la región CMO I presenta una mayor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  en comparación con las zonas más próximas a la superficie de la región CMO II. La mayor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  en las regiones más próximas al sustrato concuerda con las mediciones de EELS, dado que hay una mayor cantidad de vacancias de oxígeno en las zonas más cercas a la interfaz.

El aumento en el número de iones de  $\text{Mn}^{3+}$  en películas delgadas de CMO crecidas sobre diversos sustratos ha sido reportado por Chandrasena y colaboradores [98]. En dicho trabajo se muestra que a medida que se aumenta las tensiones inducidas por el sustrato, disminuye la energía de formación de vacancias de oxígeno, lo que provoca un aumento de la concentración de  $\text{Mn}^{3+}$ . Dicho aumento puede ser muy considerable, llegando a tener una proporción equivalente de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  para una tensión expansiva de 4%.

Teniendo en consideración los resultados obtenidos, la valencia del Mn presenta una dependencia con el espesor de la muestra. La región más tensionada presenta una mayor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  que la región más relajada de la película delgada. Si se considera también los resultados de EELS y los resultados reportados por Chandrasena y colaboradores, es razonable considerar que la región CMO II también posee Mn con valencia mixta entre  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , pero en menor proporción que para la región CMO I.

## 4.4. Propiedades magnéticas

Estudiar el magnetismo de las películas delgadas de CMO es una tarea compleja. Como se describe en la sección 1.3.4, el CMO bulk es un ferromagneto débil que tiene un pequeño momento magnético de  $0,04 \mu_B/\text{Mn}$ . Esta baja señal magnética sumado a la poca cantidad de material en una película delgada provoca que la señal de las muestras de CMO sea comparable con la resolución mínima de los magnetómetros tradicionales. Para estudiar las propiedades magnéticas se realizaron ciclos de histéresis a 10 K aplicando el campo magnético tanto de manera perpendicular (OOP) como paralela al plano (IP) de la muestra.

La comparación entre las curvas de magnetización OOP e IP para la muestra  $\text{CMO}_3$  se exhibe en la Fig. 4.10. Dicha muestra tiene una saturación de  $(0,70 \pm 0,14) \mu_B/\text{Mn}$  y se observa que el film presentan una anisotropía de plano fácil. Esta afirmación se basa en dos características de las curvas de magnetización. En primer lugar, el campo de saturación ( $H_s$ ) es menor para la geometría IP,  $H_s^{ip} \sim 4\text{kOe} < H_s^{oop} \sim 25\text{kOe}$ . En segundo lugar, la magnetización de remanencia ( $M_r$ ) es mayor para la geometría IP,  $M_r^{ip} = 0,17 \mu_B/\text{Mn} < M_r^{oop} = 0,09 \mu_B/\text{Mn}$ . Aunque se destaca que la  $M_r^{ip}$  es singularmente baja, siendo la misma apenas un 26 % de la magnetización de saturación.

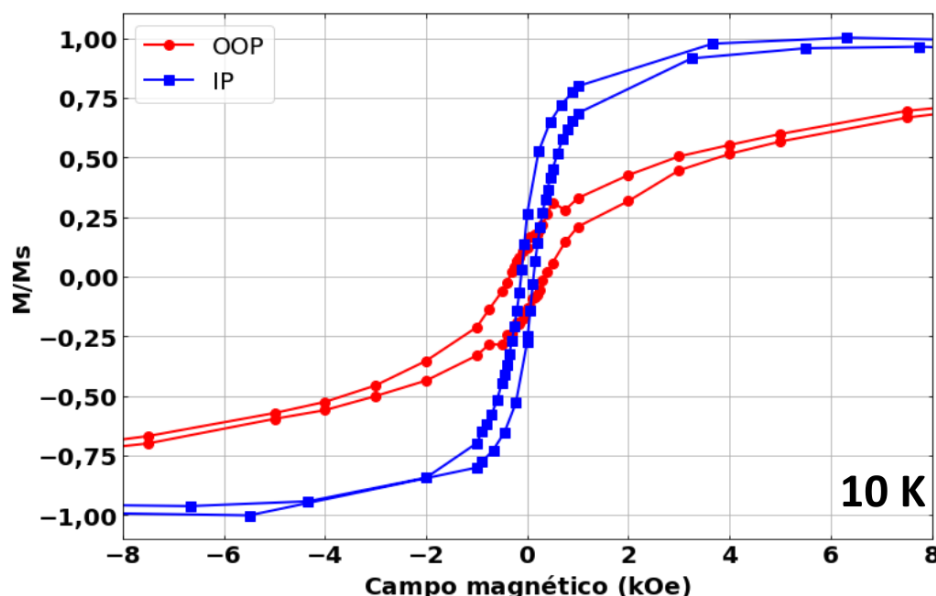


Figura 4.10: Magnetización en función del campo magnético aplicado IP (cuadrados azules) y OOP (círculos rojos) para una muestra de  $\text{CMO}_3$  medida  $T = 10\text{K}$ .

Las películas delgadas de CMO tienen una  $M_s$  mayor a la reportadas para el bulk (ver Fig. 4.11). El valor de  $M_s$  más elevado en la serie de films fabricados es el de la muestra  $\text{CMO}_3$ , cuyo valor es  $(0,70 \pm 0,14) \mu_B/\text{Mn}$ . A medida que el espesor de la película de CMO aumenta, la  $M_s$  disminuye de manera monótona



hasta  $(0,39 \pm 0,03)\mu_B/Mn$  para la muestra CMO 30 nm.

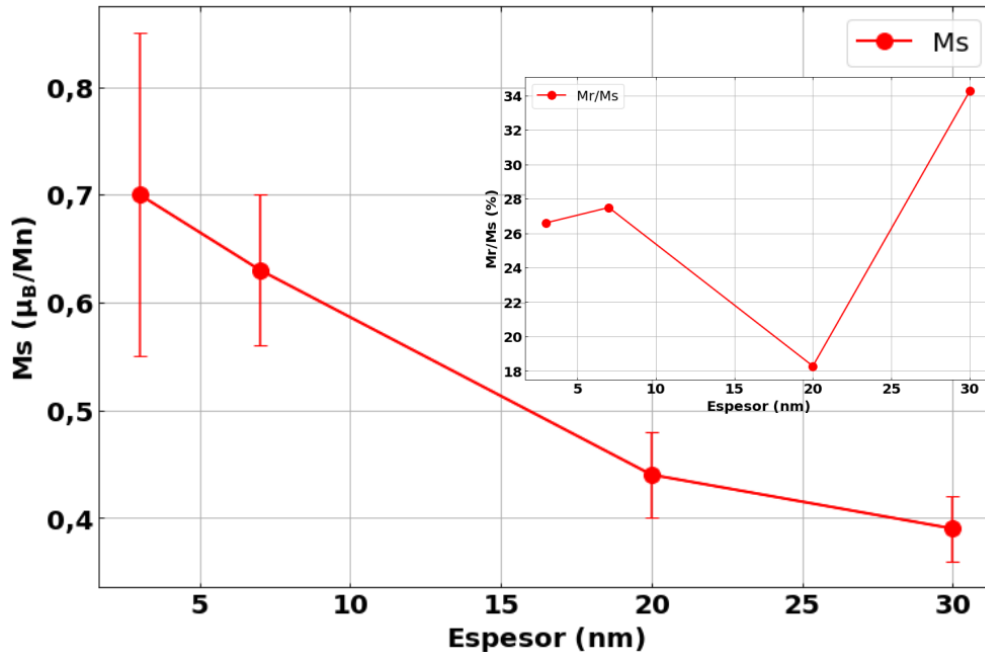


Figura 4.11:  $M_s$  vs espesor de la película de CMO. Inset:  $M_r/M_s$  vs espesor de la película de CMO.

Tanto la forma de los ciclos de histéresis como los valores medidos para la  $M_s$  indican un comportamiento que estaría más relacionado con un orden ferromagnético que con un orden ferromagnético débil, pero la baja magnetización de remanencia ( $M_r$ ) en comparación con  $M_s$  no es del todo compatible con un orden puramente ferromagnético. Esto indicaría que el origen del aumento de la magnetización es más complejo. Para explicar este comportamiento es necesario considerar la valencia del Mn en las películas delgadas de CMO. El aumento de iones de  $Mn^{3+}$  aumenta la contribución del acoplamiento ferromagnético de doble intercambio entre el  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ . Esta contribución extra a la magnetización es más intensa en las muestras delgadas dada la mayor proporción de  $Mn^{3+}$  en las regiones próximas al sustrato. A medida que el espesor aumenta, la proporción de  $Mn^{3+}$  disminuye y por lo tanto la contribución ferromagnética de la interacción de doble intercambio. Al aumentar la proporción de  $Mn^{4+}$  aumenta la interacción antiferromagnética de superintercambio lo que reduce la señal magnética. Esta combinación de reducción de  $Mn^{3+}$  y aumento de  $Mn^{4+}$  explicaría la disminución de la magnetización al incrementarse el espesor.

Para analizar en más detalle los efectos de las deformaciones de la estructura cristalina y la baja dimensionalidad de las muestras tanto de un punto de vista experimental como teórico, se colaboró con el grupo de la Dras. A. Llois, M. Barral y S. Di Napoli para realizar cálculos *ab initio* para el CMO tanto para películas delgadas de 3 nm como para el CMO masivo [101]. Para simular las tensiones sobre

el CMO inducidas STO se fijaron los valores de los parámetros de red del CMO en plano  $xy$  a los del STO permitiendo que el parámetro de red fuera del plano (dirección  $z$ ) varíe libremente (ver Fig. 4.12). En otras palabras, se sometió al CMO a una tensión expansiva de 4,7% en el plano  $xy$  tanto para el bulk como para las películas delgadas. En conjunto con los cálculos para una estructura tensionada de CMO, se analizó el comportamiento del sistema relajado para poder realizar comparaciones y obtener un mejor panorama de los cambios producidos por las tensiones.

En el caso de los cálculos *ab initio* realizados para el CMO *bulk*, se comparó la energía de diferentes configuraciones magnéticas para la estructura relajada y tensionada. Se observó que en ambos casos la configuración más estable, es decir la de menor energía, es el orden antiferromagnético tipo-G (GAF) (ver Fig. 4.13a y 4.13b). Mientras que la configuración menos estable es la del orden ferromagnético (FM) (ver Fig. 4.13b). Otro aspecto a destacar es la disminución de la energía de la configuración antiferromagnética de tipo-A (AAF) para el CMO masivo tensionado. La diferencia de energía entre el estado GAF y AAF para la red tensionada es pequeña, siendo la misma 2 meV por celda funcional. En la Fig 4.13a se muestran esquemas de las configuraciones magnéticas.

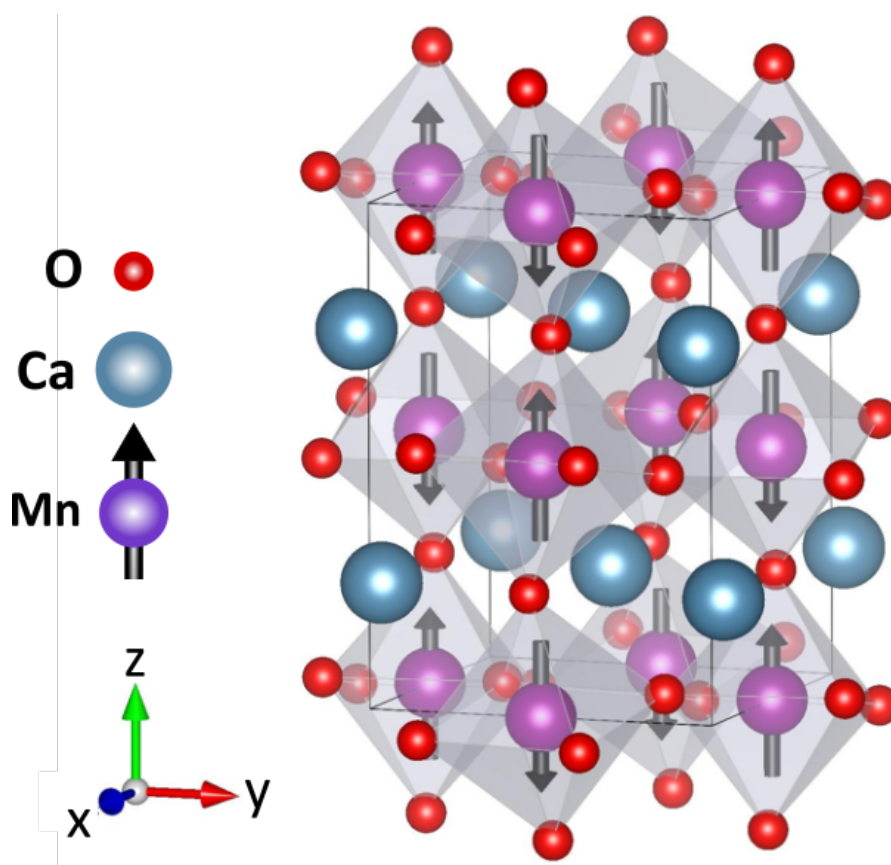


Figura 4.12: Esquema de la estructura del CMO en la configuración antiferromagnética GAF.

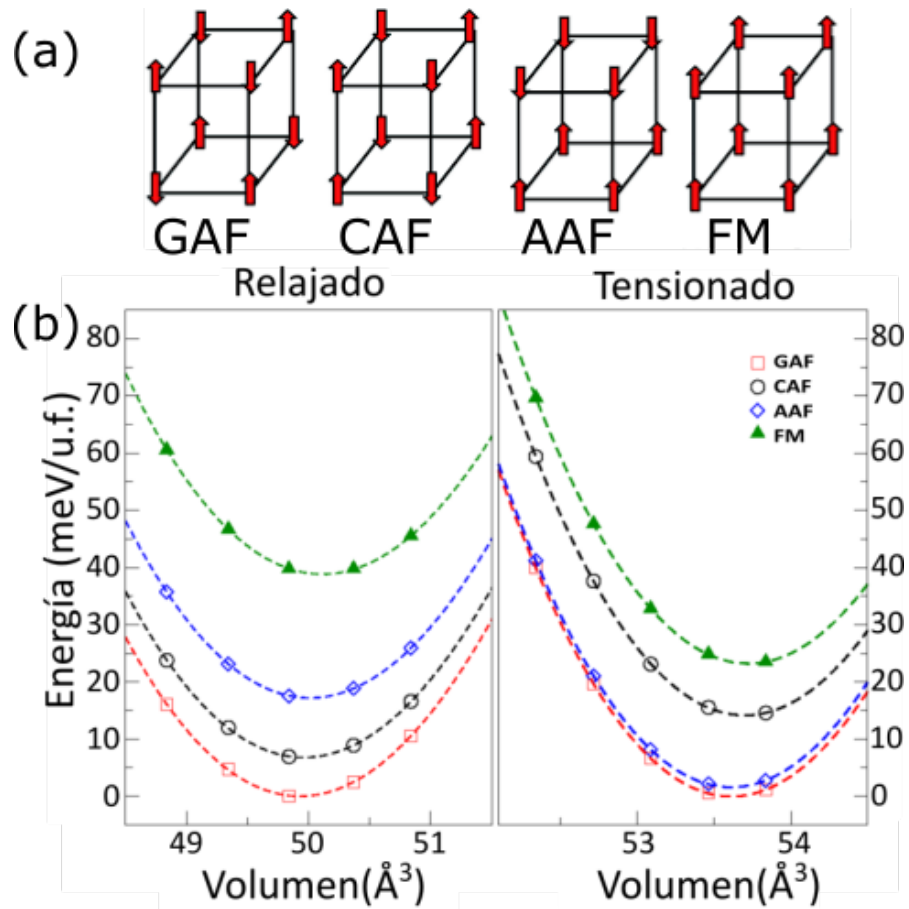


Figura 4.13: (a) Esquema con diferente tipos de orden antiferromagnético; tipo-G (GAF), tipo-C (CAF) y tipo-A (AAF); y ferromagnético (FM). (b) Energía respecto de la energía del estado fundamental en función del volumen por unidad funcional del CMO *bulk* para la red relajada (izquierda) y la red tensionada (derecha).

#### 4. Caracterización de películas delgadas de $\text{CaMnO}_3$ crecidas sobre $\text{SrTiO}_3$ (001)

Este cambio en la jerarquía de las configuraciones magnéticas CAF y AAF entre la red tensionada y relajada tiene su origen en las deformaciones de la estructura provocadas por las tensiones. En el caso de los ángulos entre los enlaces Mn-O-Mn, en la red tensionada se observa un incremento de dicho ángulo en el plano tensionado (plano  $xy$ ). En la dirección  $z$  el comportamiento es opuesto, el ángulo promedio del enlace Mn-O-Mn disminuye para todas las configuraciones. También se observan cambios en las distancias promedio de los enlaces Mn-O y Mn-O-Mn (denominada Mn-Mn). Dichas distancias aumentan en el plano tensionado y disminuyen en la dirección  $z$ . En la tabla 4.3 se resume todos los cambios en los parámetros relevantes de la estructura del CMO en el caso relajado y tensionado.

Bulk relajado				
Orden Magnético	GAF	CAF	AAF	FM
$\Delta E$	0	7	17	39
$d_{xy}^{\text{Mn-Mn}}$	3,682	3,658	3,681	3,677
$d_z^{\text{Mn-Mn}}$	3,675	3,677	3,641	3,666
$d_{xy}^{\text{Mn-O}}$	1,885	1,870	1,887	1,885
$d_z^{\text{Mn-O}}$	1,877	1,878	1,857	1,857
$\angle_{xy}$	155,23	155,99	154,77	154,51
$\angle_z$	156,49	156,36	157,39	155,67
Bulk tensionado				
Orden Magnético	GAF	CAF	AAF	FM
$\Delta E$	0	14	2	23
$d_{xy}^{\text{Mn-Mn}}$	3,867	3,867	3,867	3,867
$d_z^{\text{Mn-Mn}}$	3,585	3,591	3,585	3,593
$d_{xy}^{\text{Mn-O}}$	1,973	1,973	1,975	1,975
$d_z^{\text{Mn-O}}$	1,849	1,856	1,850	1,858
$\angle_{xy}$	157,01	157,13	156,0	156,4
$\angle_z$	151,52	150,62	151,45	150,30

Tabla 4.3: Tabla comparativa entre el CMO bulk relajado y tensionado.  $\Delta E$  es la energía del tipo de orden magnético tomando como referencia al estado base.  $d^{\text{Mn-Mn}}$  y  $d^{\text{Mn-O}}$  son las longitudes medias de los enlaces Mn-O-Mn y Mn-O respectivamente en Å en el plano tensionado (plano  $xy$ ) y fuera del plano tensionado (dirección  $z$ ).  $\angle_{xy}$  y  $\angle_z$  representan los ángulos del enlace Mn-O-Mn en el plano tensionado (plano  $xy$ ) y fuera del plano tensionado (dirección  $z$ ).

En general, un aumento del ángulo Mn-O-Mn implica un aumento de la constante de superintercambio,  $K_{AF}$ , mientras que el aumento de las distancias Mn-O reduce el hopping y conlleva una disminución de  $K_{AF}$  y por lo tanto se debilita la interacción de superintercambio. Las simulaciones muestran que el factor predominante sobre la definición de la energía del sistema es la longitud de los enlaces. Por esta razón se produce la considerable disminución de la energía del estado

AAF, en donde el plano  $xy$  esta ordenado de manera ferromagnética por sobre la configuración CAF.

Para los cálculos realizados sobre películas delgadas de 3 nm deben tomarse en cuenta también las características de sus dos interfaces y su baja dimensionalidad, entre otros parámetros adicionales que se incorporan al sistema. La definición de la energía del film delgado de CMO es notablemente afectado por la terminación de las películas. Hay dos posibles opciones, la terminación en un plano CaO o en un plano MnO<sub>2</sub>. Los cálculos fueron realizados suponiendo la terminación MnO<sub>2</sub> que resulta mas estable [102].

Al igual que para el bulk, la tensión expansiva impuesta en el plano  $xy$  producen cambios tanto en los ángulos del enlace Mn-O-Mn, como en la longitud de los enlaces Mn-O y Mn-Mn. Hay un efecto extra que está relacionado con la terminación del film. En el caso de la terminación MnO<sub>2</sub> el octaedro queda incompleto por la falta del oxígeno del plano CaO. La falta de esos oxígenos en la superficie provoca deformaciones adicionales de la estructura cristalina en el entorno de los Mn ubicados en la superficie. Estas distorsiones se encuentran presentes tanto en el film relajado como en el tensionado, pero son mayores en el caso del CMO tensionado.

Al realizar el cálculo de energía para cada una de las configuraciones magnéticas se observa que el estado de menor energía para el film relajado continúa siendo el GAF. Sin embargo al considerar las tensiones se observa que el estado de menor energía pasa a ser el AAF (ver tabla 4.4).

Configuración magnética	GAF	CAF	AAF	FM
Relajado	0	4	18	36
Tensionado	4	14	0	16

Tabla 4.4: Energía (en meV/Mn) de la estructura relajada y tensionada para un film de 3 nm de CMO para las diferentes configuraciones magnéticas.

El cambio del orden magnético observado para el film tensionado se debe a una combinación de los efectos de las tensiones expansivas y la baja dimensionalidad. Dicha combinación provoca que el orbital  $d_{x^2-y^2}$  del Mn disminuya su energía mientras que aumenta la energía del orbital  $sp$  de los oxígenos en la superficie de la película delgada. Este cambio en los niveles energéticos de estos orbitales provocan que el orbital  $sp$  del O se vacíe ligeramente, mientras que el orbital  $d_{x^2-y^2}$  de los Mn de las capas interiores se comience a poblar. Esta redistribución de cargas entre los O superficiales y los Mn de las capas interiores permite la aparición de la interacción ferromagnética de doble intercambio. Por esta razón la estructura AAF se convierte en la más estable dado que posee un mayor número

de iones cuyos momentos magnéticos se ordenan de manera ferromagnética.

La configuración AAF da lugar a un momento neto por Mn en el plano  $xy$ , a diferencia de lo que sucede en el GAF, donde los momentos magnéticos se compensan en cada plano (ver Fig. 4.12). En el AAF, los momentos magnéticos se orientan de manera paralela en el plano y antiparalela entre planos, dando lugar a un momento magnético efectivo por ion de Mn dependiendo del número de planos  $\text{MnO}_2$  presentes en la muestra. Al considerar una película delgada o de baja dimensionalidad de CMO, la magnetización de la muestra no es igual al tener un número par o impar de planos  $\text{MnO}_2$ . Esto se debe a que es posible obtener estados donde no se compensa la magnetización entre los planos a pesar de que la configuración magnética global sea antiferromagnética. En el caso de un número impar de planos  $\text{MnO}_2$  la magnetización por ion de Mn, según los cálculos *ab initio*, es igual a  $0,31 \mu_B \text{Mn}$ , mientras que para el caso par de planos la magnetización se reduce a  $0,01 \mu_B \text{Mn}$ . Si consideramos la rugosidad de la muestras es razonable considerar un promedio entre ambos valores de magnetizaciones, siendo el promedio entre ambos valores  $0,16 \mu_B \text{Mn}$ . Dicho valor es mayor a la magnetización del bulk ( $0,04 \mu_B \text{Mn}$ ).

Si bien los cálculos *ab initio* demuestran un aumento de la magnetización, el valor obtenido es menor al valor experimental estimado en  $(0,70 \pm 0,14) \mu_B / \text{Mn}$  para la muestra  $\text{CMO}_3$ . La razón de esta discrepancia puede tener diversos orígenes, donde podemos destacar las vacancias de O y el campo de tensiones complejo de las muestras que no son considerados en el modelo teórico. Sin embargo la información proveniente de los cálculos *ab initio* resulta de gran utilidad a la hora de comprender en detalle las consecuencias de las tensiones sobre las propiedades físicas del CMO. Por lo tanto es razonable considerar que parte de la contribución al aumento de la señal magnética observada en las películas delgadas de CMO se debe a las tensiones inducidas por el sustrato y a la baja dimensionalidad.

## 4.5. Propiedades eléctricas

Con el objetivo de estudiar de estudiar las propiedades de transporte de las muestras, se realizaron diversas mediciones en las cuales se analizaron las variaciones en la resistividad de las películas en función de la temperatura y el campo magnético externo. Para las mediciones donde resulta fundamental conocer el ángulo entre la corriente eléctrica y la magnetización (Ej. SMR), se realizó un proceso litográfico sobre las muestras. Dicho proceso permitió definir con precisión el camino de circulación de la corriente para calcular con facilidad el ángulo entre la corriente y la magnetización.

### 4.5.1. Resistividad en función de la temperatura

Las películas de CMO sobre sustratos de STO presentan un comportamiento tipo semiconductor como se muestra en la Fig. 4.14. Debido a la alta resistividad de las muestras no fue posible medir la respuesta eléctrica a temperaturas menores de 90 K u 80 K ni tampoco muestras de espesores menores a 10 nm.

La dependencia funcional de la resistividad en función de la temperatura nos permitió determinar el o los mecanismos de conducción eléctrica en el material. En el caso de las muestras de CMO se observa que el mecanismo de conducción depende del rango de temperatura analizado. Para las temperaturas a superiores a 120 K, la resistividad presenta un comportamiento que puede ser ajustado mediante el mecanismo de conducción térmicamente activado dado por la expresión  $\rho(T) = \rho_{\infty} \exp(E_0/k_B T)$ . A partir del ajuste de la curva con el modelo correspondiente se obtuvo una energía de activación  $E_0$  igual a  $(70 \pm 1)$  meV, el cual coincide con el valor reportado por Zeng y colaboradores para el CMO bulk [15]. Para las temperaturas menores 120 K el mecanismo de conducción que mejor se ajusta a los datos es VRH dado por la expresión  $\rho(T) = \rho_{\infty} \exp[(T_0/T)^{\frac{1}{4}}]$ , donde se obtuvo una temperatura característica del VRH ( $T_0$ ) de  $1,07 \times 10^8$  K. Este comportamiento se observó en las muestras CMO<sub>10</sub>, CMO<sub>20</sub> y CMO<sub>30</sub>.

El cambio mecanismo de conducción se observa en otras manganitas o sistemas similares y puede estar asociado a la transición magnética en dichos sistemas [103, 104]. En este caso la transición entre ambos mecanismos sucede en un rango de temperaturas consistente con la temperatura de transición magnética del bulk.

### 4.5.2. Magnetorresistencia

Se realizaron medidas de resistencia en función de campo magnético buscando obtener información sobre el comportamiento magneto-eléctrico del sistema. La definición utilizada para la magnetorresistencia (MR) para esta caracterización es,

$$MR = \frac{\rho - \rho_{min}}{\rho_{min}} \times 100\% \quad (4.3)$$

donde  $\rho$  es la resistividad y  $\rho_{min}$  es la resistividad mínima de la muestra.

Al aplicar un campo magnético en el plano de la muestra y perpendicular a la corriente eléctrica es posible medir un cambio en la resistividad del material en función del campo aplicado. La MR observada varía de forma histerética (ver Fig. 4.15) y aumenta al disminuir la temperatura (ver Fig. 4.15 y 4.16). La tasa de MR medida en todas las temperaturas fue menor al 1 %.

Es importante destacar que es posible medir una respuesta apreciable de la MR



4. Caracterización de películas delgadas de  $\text{CaMnO}_3$  crecidas sobre  $\text{SrTiO}_3$  (001)

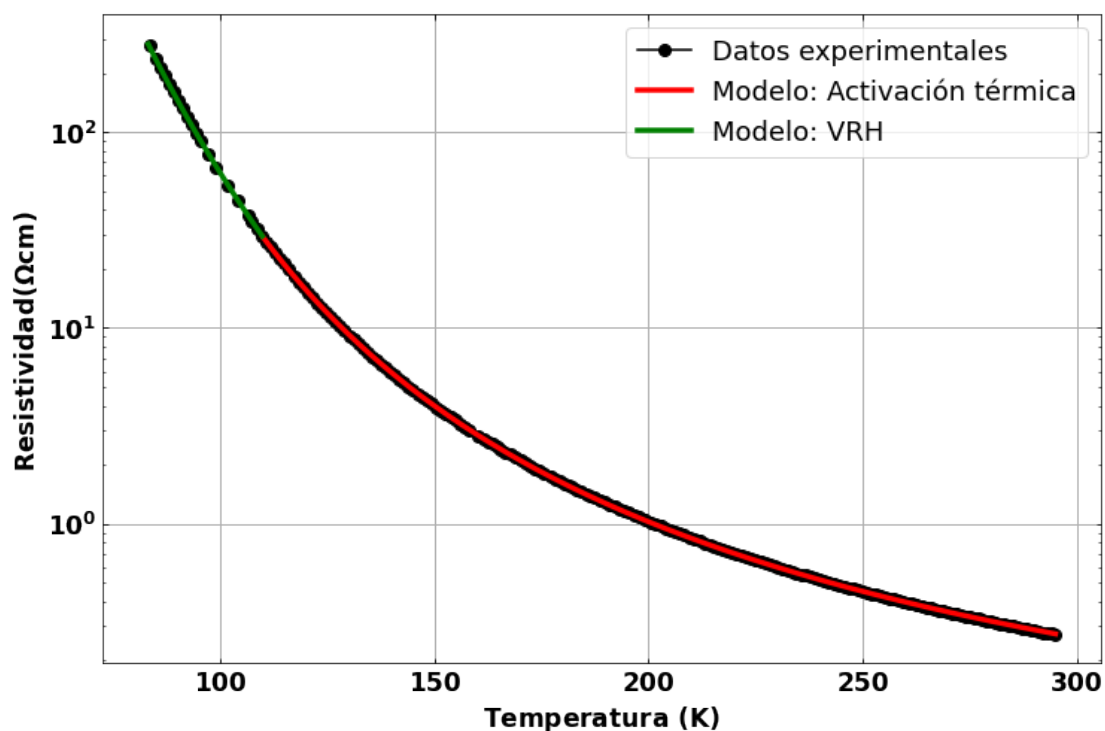


Figura 4.14: Resistividad en función de la temperatura para la muestra  $\text{CMO}_{20}$ . Las curvas de distintos colores representan a los ajustes realizados con los modelos de activación térmica (curva roja) y VRH (curva verde).

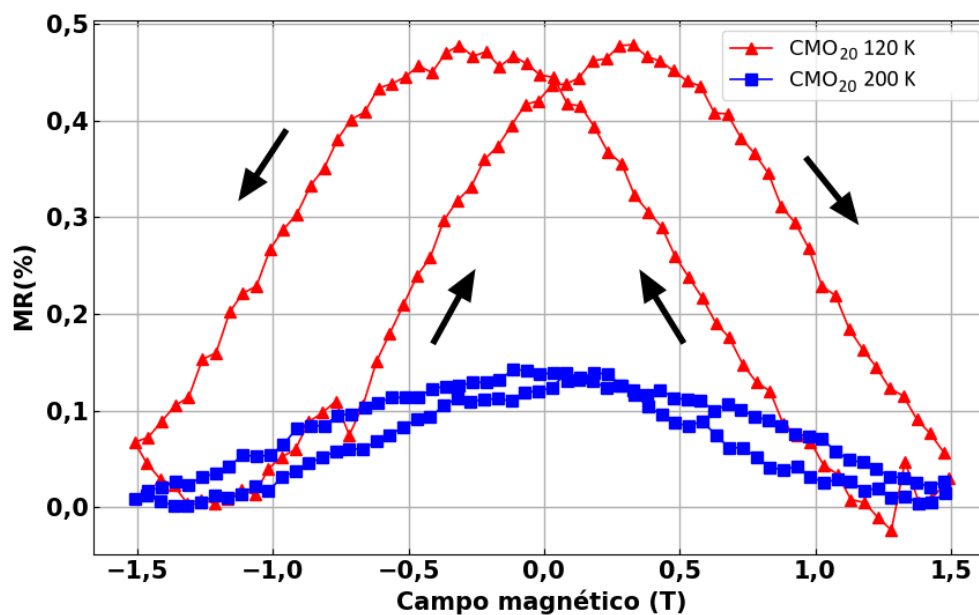


Figura 4.15: Magnetorresistencia en función del campo magnético para la muestra  $\text{CMO}_{20}$   $T = 120$  K (triángulos) y  $T = 200$  K (cuadrados).



aún a temperaturas por encima de la temperatura de orden del material masivo, cuya temperatura de Neel ( $T_N$ ) es 120 K (ver 4.16). Las películas delgadas de CMO tienen una combinación de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  que pueden dar lugar regiones con orden ferromagnético dentro del film. Estas regiones puede contribuir a la MR y por lo tanto explicar la persistencia de la MR temperaturas por encima de la  $T_N$ .

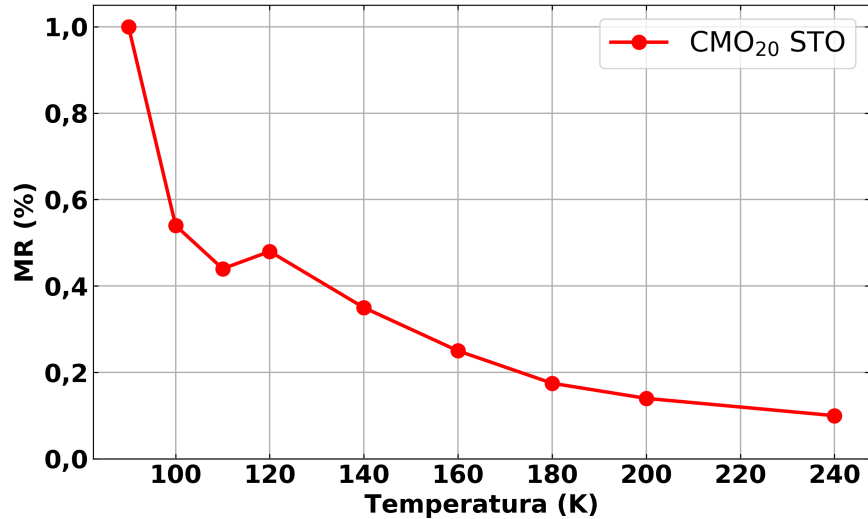


Figura 4.16: Amplitud de la magnetorresistencia en función de la temperatura para la muestra CMO<sub>20</sub>.

### 4.5.3. Mediciones de efecto Hall

A partir de mediciones de efecto Hall fue posible estimar la movilidad electrónica y la naturaleza de los portadores de carga. El voltaje Hall se mide con el campo magnético aplicado perpendicular a los contactos de voltaje y corriente a su vez ortogonales entre si. Para garantizar la correcta orientación del campo magnético y los contactos corriente y de voltaje se realizó un proceso litográfico sobre las muestras. El patrón litografiado sobre las películas es el mismo que el utilizado para las mediciones de espintrónica (ver Fig. 3.5) dado que la disposición y número de los electrodos permite realizar también las medición Hall. En este caso el campo magnético se aplico perpendicular al plano de las muestras. El voltaje transversal ( $V_{xy}$ ) es proporcional al campo magnético (B) donde la constante de proporcionalidad  $R_H$  es la constante Hall que se define como,

$$R_H = \frac{V_{xy}t}{BI} \quad (4.4)$$

siendo  $t$  el espesor de la muestra analizada e  $I$  es la corriente eléctrica.

#### 4. Caracterización de películas delgadas de $\text{CaMnO}_3$ crecidas sobre $\text{SrTiO}_3$ (001)

A partir de la constante Hall y de la resistividad longitudinal ( $\rho_{xx}$ ) es posible deducir la movilidad electrónica ( $\mu_H$ ) y la densidad de portadores ( $n$ ) mediante las siguientes expresiones [105],

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho_{xx}} \quad (4.5)$$

$$n = \frac{1}{qR_H}. \quad (4.6)$$

donde  $q$  es la carga de los portadores.

La dependencia en temperatura del voltaje Hall se estudio entre 295 K y 90 K. Para cada temperatura se calculó  $V_{xy}$  mediante la siguiente expresión,

$$V_{xy} = \frac{1}{2}(V(+B) - V(-B)) \quad (4.7)$$

donde  $V(+B)$  y  $V(-B)$  es el voltaje transversal medido al aplicar el campo magnético entrante o saliente a la superficie de la muestra [105]. Al analizar la relación entre la resistencia transversal ( $R_{xy}$ ), donde  $R_{xy} = V_{xy}/I$ , en función del campo magnético aplicado es posible obtener la constante  $R_H$  mediante la Ec. 4.4. En la Fig. 4.17 se puede observar una medición típica obtenida para la muestra  $\text{CMO}_{20}$  a una temperatura de 295K. Mediante el ajuste realizado utilizando la Ec. 4.4 se obtuvo una constante  $R_H = (1,33 \pm 0,03) \times 10^{-9} \text{ } \Omega\text{cm}/G$ .

Los resultados obtenidos para la constante Hall, movilidad y densidad de portadores se pueden ver en la Fig. 4.18 donde se comparan los resultados obtenidos para las muestras  $\text{CMO}_{20}$  y  $\text{CMO}_{10}$ . Al disminuir la temperatura se observa un aumento progresivo de la  $R_H$  para ambas películas delgadas hasta los 120 K aproximadamente (ver Fig. 4.18a). En torno a esa temperatura se observa una meseta en la respuesta de la constante Hall para luego aumentar de forma abrupta por debajo de 110 K.

Al estudiar la movilidad electrónica también se observa un cambio en el comportamiento en el rango de temperaturas entre 110 K - 120 K para ambas muestras (ver Fig. 4.18b). La movilidad disminuye entre temperatura ambiente y 120 K donde se alcanza un mínimo. Para la muestra  $\text{CMO}_{20}$  el mínimo se alcanza en 115 K, mientras que la muestra  $\text{CMO}_{10}$  lo alcanza en 110 K. Para temperaturas inferiores a sus respectivos mínimos, la movilidad en ambas muestras aumenta.

El comportamiento de la densidad de portadores es similar para ambas mues-

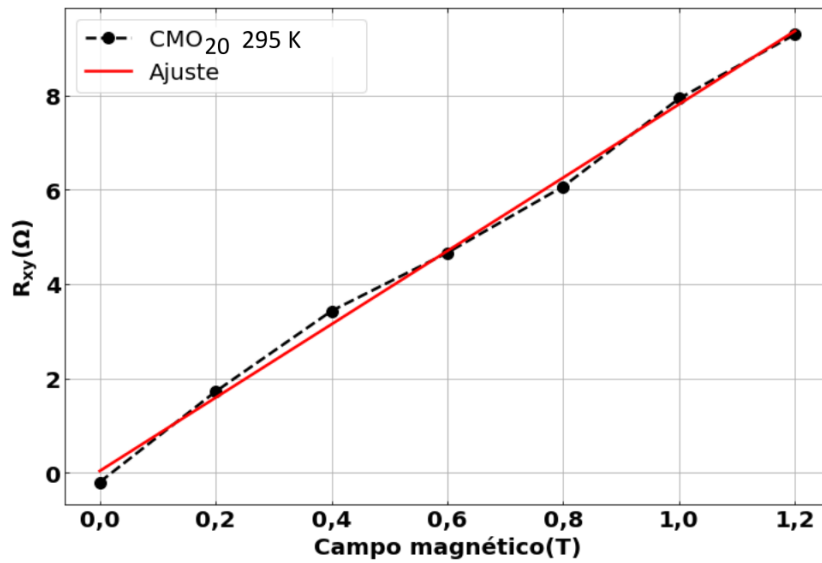


Figura 4.17: Resistencia transversal en función del campo magnético para la muestra CMO<sub>20</sub> a  $T = 295$  K. La línea continua representa un ajuste realizado a partir de la ecuación 4.4.

tras, la misma presenta una reducción considerable a medida que la temperatura disminuye siendo menor en todo el rango de temperaturas la densidad de portadores para la muestra CMO<sub>20</sub> (ver Fig. 4.18c).

Las variaciones observadas para la  $R_H$  y la movilidad electrónica suceden en el mismo rango de temperaturas que el cambio en el mecanismo de conducción de la resistividad. A su vez dicho rango de temperaturas coincide con la temperatura de Néel del CMO bulk por lo que es razonable considerar que estos fenómenos están relacionados.

4. Caracterización de películas delgadas de  $\text{CaMnO}_3$  crecidas sobre  $\text{SrTiO}_3$  (001)

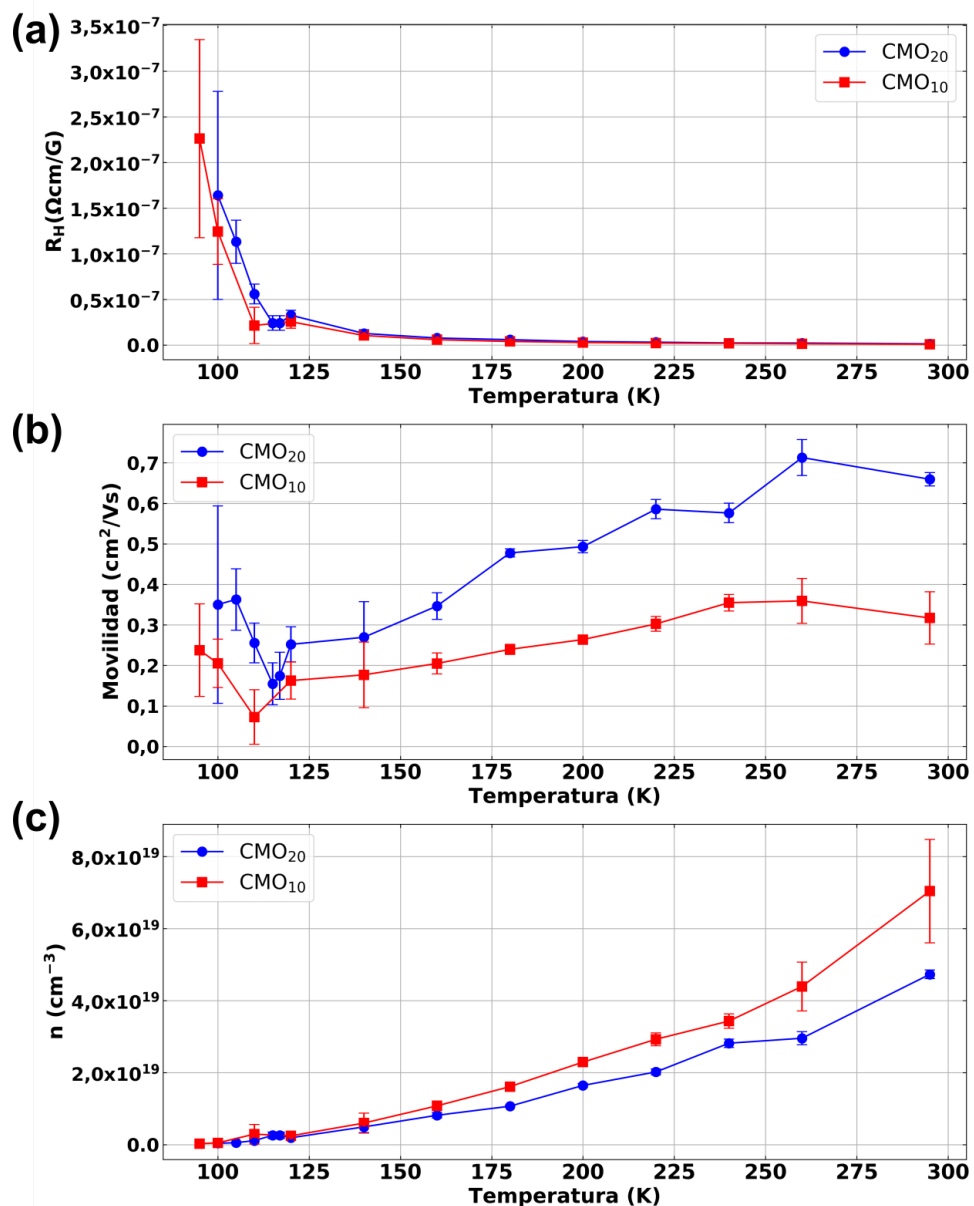


Figura 4.18: (a) Constante  $R_H$ , (b) movilidad electrónica y (c) densidad de portadores de carga en función de la temperatura para las muestras CMO<sub>20</sub> (círculos) y CMO<sub>10</sub> (cuadrados).

## 4.6. Conclusiones

Los efectos de las tensiones inducidas por el sustrato, en conjunto con otros fenómenos, como la baja dimensionalidad o las vacancias de oxígeno, sobre películas delgadas de CMO fueron analizados utilizando diversas técnicas experimentales como con cálculos *ab initio*.

El análisis detallado de la estructura cristalina de las películas delgadas de CMO, realizado vía experimentos de difracción de rayos X y microscopía electrónica puso en evidencia que el caso es complejo e interesante. La diferencia de 4,7% entre los parámetros de red del STO y del CMO bulk generan un campo de tensiones importante sobre la estructura cristalina del CMO. Si bien durante las primeras capas atómicas el CMO trata de adaptarse manteniendo una estructura similar a la del sustrato este comportamiento termina de manera abrupta relajando la estructura cristalina mediante defectos (región CMO I). Por encima de estas capas atómicas extremadamente tensionadas se observa una relajación progresiva de la estructura cristalina hasta igualar la estructura del bulk (región CMO II). Este comportamiento de la estructura cristalina viene acompañado también de cambios en la estequiometría del CMO, la cual fue estudiada mediante mediciones de EELS. Hay una correlación entre la estequiometría del CMO y las regiones CMO I y CMO II. La región CMO I se caracteriza por presentar un exceso de iones de Mn y vacancias de O y Ca. En la región CMO II también se observan vacancias de O pero en menor medida que la región CMO I. El estudio del estado de oxidación del Mn mediante la técnica de espectroscopia de absorción de rayos X también muestra una diferencia entre las regiones CMO I y II. La región CMO I tiene una mayor proporción de iones de  $Mn^{3+}$  en comparación con la región CMO II.

Las películas delgadas de CMO presentan una magnetización muy superior a la del material masivo. En dichos films fue posible medir magnetizaciones de hasta  $(0,70 \pm 0,14) \mu_B/Mn$  para la muestra  $CMO_3$ . Dicho aumento representa un incremento de aproximadamente 20 veces de la magnetización del bulk  $(0,04 \mu_B/Mn)$ . A medida que el espesor aumenta la magnetización de saturación disminuye. Con los resultados mencionados previamente, es razonable considerar que la mayor contribución a la magnetización de la muestra proviene de la región CMO I.

Los cálculos *ab initio* confirmaron que es posible observar un aumento de la magnetización de películas delgadas de CMO mediante las tensiones inducidas por el STO. A partir de los cálculos, se estimó la magnetización de un film de 3 nm de CMO en  $0,16 \mu_B/Mn$ , cuyo valor es menor al resultado experimental. Esta discrepancia entre ambos resultados puede tener diversas explicaciones. En primer lugar la estructura cristalina de las películas de CMO crecidas presenta dos regiones

#### 4. Caracterización de películas delgadas de $\text{CaMnO}_3$ crecidas sobre $\text{SrTiO}_3$ (001)

con comportamientos distintos, CMO I y II, las cuales no fueron implementadas en el modelo de los cálculos *ab initio*. En dichas regiones la estequiometría del CMO difiere de la nominal y se caracterizan por presentar diferentes proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , lo que puede dar lugar a regiones con orden ferromagnético tanto en la región CMO I como en la región CMO II. Esta contribución adicional puede dar lugar a la discrepancia observada entre los resultados experimentales y teóricos.

Respecto del transporte eléctrico, a temperaturas superiores a 120 K se observó que el mecanismo de conducción es el de activación térmica. Entorno a los 120 K cambia siendo el mecanismo VRH el que mejor ajusta a los datos experimentales a temperaturas inferiores de 120 K. Cabe destacar que dicha temperatura es muy cercana a la  $T_N$  del CMO masivo. Se observó una considerable persistencia de la MR al aumentar la temperatura de la muestra aún por encima de la  $T_N$ . Este resultado puede ser explicado mediante la contribución del  $\text{Mn}^{3+}$ . Dicha contribución permite tener interacción ferromagnética de doble intercambio con el  $\text{Mn}^{4+}$  dando lugar a un orden magnético a temperaturas mayores que la  $T_N$  del material masivo. Las mediciones de efecto Hall también mostraron un cambio en el comportamiento de la  $R_H$  y de la movilidad electrónica alrededor de 120 K. Estos resultados obtenidos para las películas de CMO indican que los cambios en las propiedades eléctricas suceden a temperaturas muy próximas a la temperatura de orden magnético del material masivo, por lo que es posible que exista una relación entre ambos.

## Capítulo 5

# Efectos de tensiones inducidos por sustratos sobre las propiedades físicas de films de $\text{CaMnO}_3$ . Un estudio comparativo.

Para estudiar en detalle los efectos de las tensiones inducidas por el sustrato bajo diferentes condiciones, se crecieron una serie de muestras mellizas a las descritas en el capítulo 4 utilizando otro sustrato monocristalino. El sustrato seleccionado fue  $\text{LaAlO}_3$  (001) (LAO) el cual tiene un parámetro de red pseudocúbico de  $3,79 \text{ \AA}$ , siendo el mismo más cercano al del CMO bulk ( $3,72 \text{ \AA}$ ). La discrepancia entre ambos parámetros de red es  $\eta=1,8\%$ . El rango de espesores de las películas de CMO estudiadas fue el mismo que para el sustrato STO, entre 3 nm y 30 nm.

En este capítulo se comparan de manera exhaustiva las series de muestras crecidas sobre LAO y STO a nivel estructural, magnético y eléctrico. Se hará especial énfasis en las diferencias y particularidades de los resultados obtenidos para las películas delgadas crecidas sobre LAO.

Las series de films de CMO fueron depositadas en las mismas condiciones de crecimiento, optimizadas previamente para los dos sustratos. De esta manera se facilita la comparación entre los resultados obtenidos para ambos conjuntos de muestra.

Para nombrar las muestras se utilizará una convención similar a la del capítulo 4. Adicionalmente al nombre  $\text{CMO}_t$  se aclarará al final el sustrato utilizado,  $\text{CMO}_t$  STO o  $\text{CMO}_t$  LAO. Para referirse de forma genérica a los films de CMO crecidos sobre LAO o STO, se utilizará la expresión muestras CMO-LAO o muestras CMO-STO para diferenciarlas.

## 5.1. Caracterización estructural y topográfica

El procedimiento para estudiar las características estructurales de las muestras LAO es análogo al realizado para las muestras STO. La calidad de la superficie y la cristalinidad de las muestra fueron analizadas *in situ* mediante la técnica RHEED. El patrón de difracción típico obtenido para las muestras CMO-LAO (ver Fig. 5.1a) es similar al obtenido CMO-STO, lo que indica una superficie plana con baja densidad de partículas. Las barras del patrón para el caso de las muestras CMO-LAO aparentan ser más delgadas lo que podría indicar una mayor cristalinidad de la muestra, pero al estudiar la intensidad del patrón en detalle no se observa una diferencia apreciable con las muestras CMO-STO.

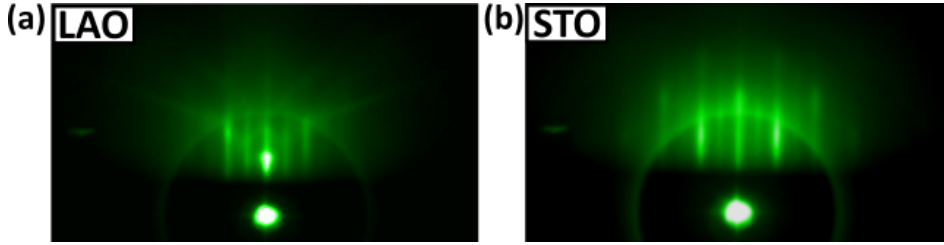


Figura 5.1: Comparación entre los patrones de difracción *in situ* RHEED para films de CMO crecidos sobre (a) LAO y (b) STO.

Al comparar los difractogramas de ambas muestras sí es posible observar diferencias, lo cual es esperable dada la discrepancia entre los parámetros de red de los sustratos. En la Fig. 5.2 se muestra dos difractogramas de alta resolución en el entorno de la reflexión (002) del sustrato para las muestras  $\text{CMO}_{10}$  LAO y  $\text{CMO}_{10}$  STO. El parámetro de red fuera del plano para la muestra  $\text{CMO}_{10}$  LAO ( $a_{oop}^{LAO}$ ) se estimó en  $a_{oop}^{LAO} \approx 3,69\text{\AA}$ . Este parámetro es menor en comparación al de la muestra  $\text{CMO}_{10}$  STO  $a_{oop}^{STO} \approx 3,72\text{\AA}$  y también es menor al parámetro pseudocúbico del CMO masivo ( $3,72\text{\AA}$ ). Por lo tanto el  $a_{oop}^{LAO}$  presenta una disminución menor al 1% en relación con el parámetro de red del bulk y el  $a_{oop}^{STO}$ .

Para complementar los resultados obtenidos de los difractogramas, se realizaron medidas del mapa del espacio recíproco (RSM) para estudiar en detalle el comportamiento de los parámetros de red en el plano ( $a_{ip}$ ) y fuera del plano ( $a_{oop}$ ). En la Fig. 5.3 se compara los RSM obtenidos para muestras de  $\text{CMO}_{10}$  LAO (Fig. 5.3a) y  $\text{CMO}_{10}$  STO (Fig. 5.3b) en el entorno a la reflexión (103) de sus respectivos sustratos. La reflexión del CMO de la película  $\text{CMO}_{10}$  LAO se encuentra en el mismo valor de  $Q_x$  que la reflexión del sustrato, lo que indica que el parámetro de red  $a_{ip}^{LAO}$  del CMO es igual al del sustrato LAO. En la muestra  $\text{CMO}_{10}$  STO la reflexión se encuentra desplazada a valores de  $Q_x$  menores, indicando un parámetro de red  $a_{ip}^{STO}$  menor al del STO.

A partir de los RSM se calcularon los parámetros de red de la muestra  $\text{CMO}_{10}$



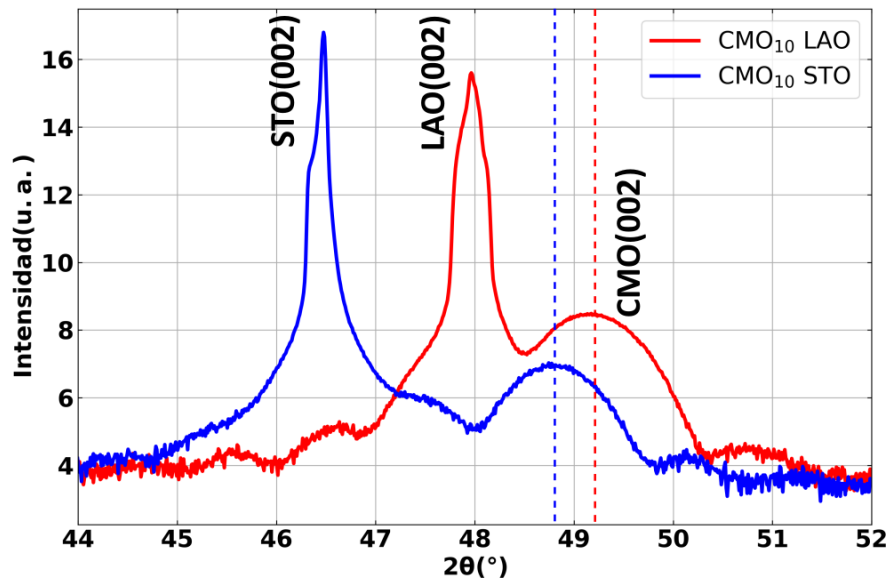


Figura 5.2: Difractograma de rayos X para las muestras  $\text{CMO}_{10}$  LAO y  $\text{CMO}_{10}$  STO. Las líneas punteadas marcan la posición de las reflexiones (002) de ambas muestras.

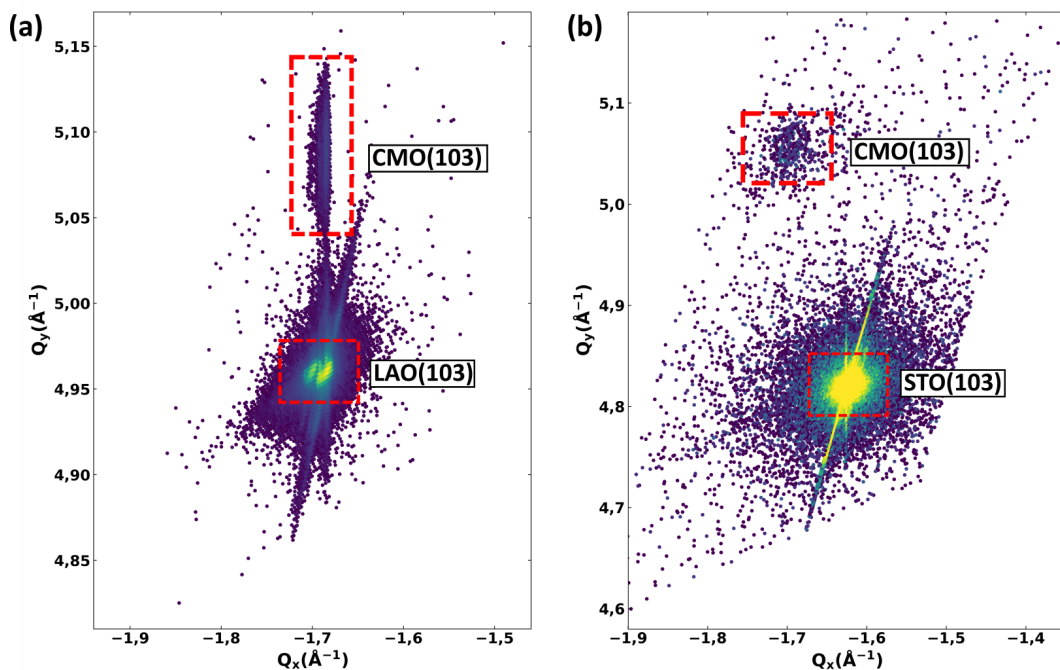


Figura 5.3: RSM medido para las muestras de (a)  $\text{CMO}_{10}$  LAO y (b)  $\text{CMO}_{10}$  STO en el entorno de las reflexiones (103) de cada sustrato. Las reflexiones correspondientes a la capa de CMO y los sustratos se encuentran resaltadas mediante los rectángulos.

LAO siendo estos  $a_{oop}^{LAO} = (3,696 \pm 0,005) \text{ \AA}$  y  $a_{ip}^{LAO} = (3,79 \pm 0,01) \text{ \AA}$ . En comparación para el STO los parámetros estimados fueron  $a_{ip} = (3,74 \pm 0,01) \text{ \AA}$  y  $a_{oop} = (3,725 \pm 0,005) \text{ \AA}$ , los cuales son similares a los del CMO masivo. Estos resultados son consistentes con un crecimiento totalmente tensionado de la capa de CMO sobre el LAO, dado que el parámetro de red  $a_{ip}^{LAO}$  es prácticamente igual al parámetro de red del LAO. A partir de los resultados obtenidos se puede determinar que la estructura cristalina del CMO crecido sobre LAO es tetragonal.

Al igual que con las muestras crecidas sobre STO, se realizaron mediciones de HRSTEM-HAADF con el objetivo de realizar un análisis local de la estructura cristalina. La estructura cristalina del CMO para las muestras CMO-LAO presenta menos desorden en comparación con las muestras crecidas sobre STO (ver Fig 5.4a). Sin embargo, al analizar la estructura en detalle mediante el programa GPA se observa una expansión de la estructura cristalina en la dirección perpendicular al plano, caracterizada por una tensión expansiva de 35% en dicha dirección (ver Fig 5.4b y 5.4c). El origen de dicha expansión puede atribuirse a cierto desorden de apilamiento en la interfaz entre el Mn del CMO y el La y Al del sustrato. Estos defectos en el apilamiento ocurren únicamente en la interfaz, en las capas sucesivas la estructura del CMO se encuentra comprimida en la dirección perpendicular al plano.

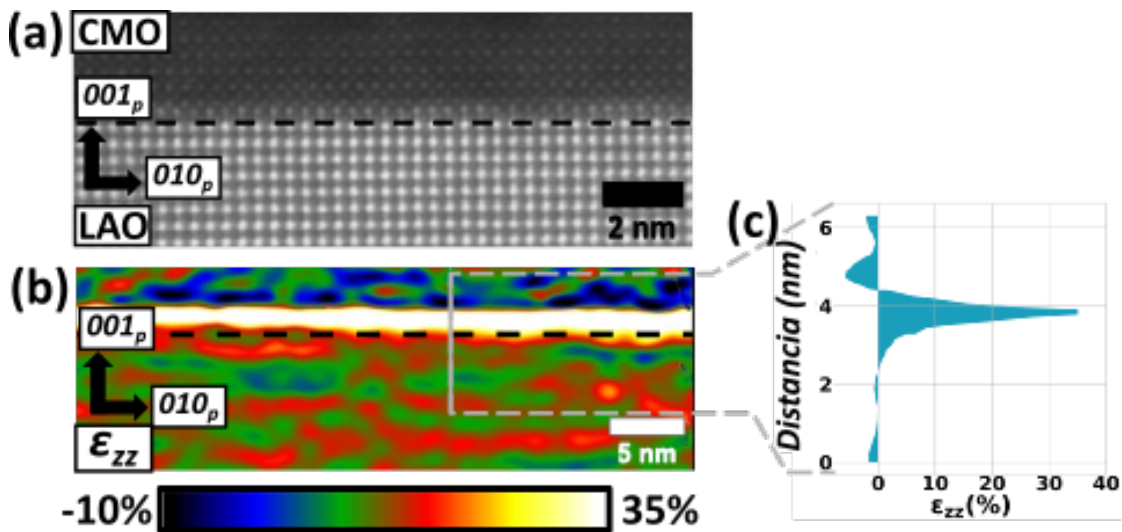


Figura 5.4: (a) Corte transversal de HRSTEM-HAADF de la muestra  $\text{CMO}_3$  LAO, la línea punteada negra marca la interfaz entre la capa de CMO y el sustrato. (b) Mapa de las tensiones perpendicular al plano de la muestra, la línea punteada negra marca la interfaz entre la capa de CMO y el sustrato. (c) Perfil de tensiones en la dirección 001.

Al repetir el análisis en una muestra de mayor espesor es posible analizar la evolución de la estructura cristalina sobre un mayor volumen de muestra. La estructura de la muestra  $\text{CMO}_{20}$  LAO no presenta cambios entre las filas correspondiente

al Mn y al Ca a diferencia de lo observado en las muestras de CMO depositadas sobre STO (ver Fig. 5.5a). Otra diferencia notable es que las muestras no presentan defectos RP pero sí se observan regiones con orden de vacancias de oxígeno donde la estructura cristalina tiende a una estructura de tipo brownmilliarita (ver Fig. 5.5b). Esta estructura se derivada de la pervoskita y se obtiene al remover una fracción de oxígenos a lo largo de una fila de la estructura cristalina [106]. Dicho orden de vacancias se puede observar al realizar una transformada de Fourier (FFT) sobre la imagen de alta resolución de TEM y se caracteriza por presentar puntos adicionales en el espectro correspondientes al doble del parámetro de red (ver Fig. 5.5c).

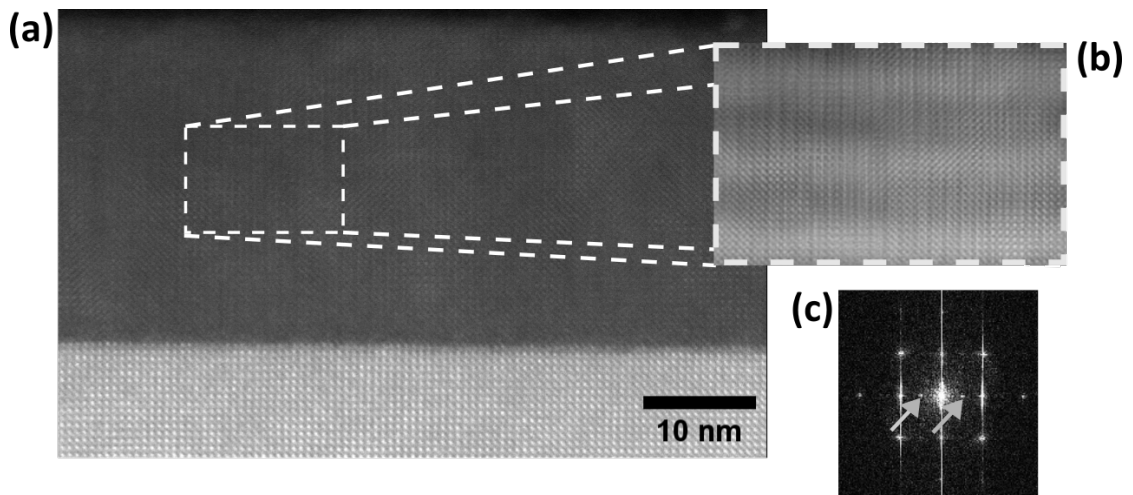


Figura 5.5: (a) Imagen de un corte transversal de HRSTEM-HAADF de la muestra  $\text{CMO}_{20}$  LAO. (b) Imagen ampliada de una región donde se observa orden de vacancias de oxígeno. (c) FFT de la imagen ampliada donde se observan dos puntos (marcados con flechas) entre la reflexiones principales que indican zonas donde el parámetro de red se duplica.

El campo de tensiones también presenta un comportamiento distinto a las muestras STO donde predominaban las regiones comprimidas en relación al sustrato. En el caso de las muestras LAO el campo de tensiones en el plano (ver Fig. 5.6a) presenta dilataciones y compresiones de 10 % o -10 % a lo largo de todo el espesor del film por lo que la película aparenta estar mas tensionado que el sustrato. No se observa una relajación de la estructura cristalina en el plano lo cual era esperable teniendo en consideración los resultados de rayos X. Para las tensiones en la dirección perpendicular  $\varepsilon_{zz}$  sí se observa una compresión de la estructura cristalina del CMO por encima de la interfaz. El parámetro de red fuera del plano estimado utilizando la compresión promedio del mapa de tensiones es igual al obtenido mediante las técnicas de rayos X.

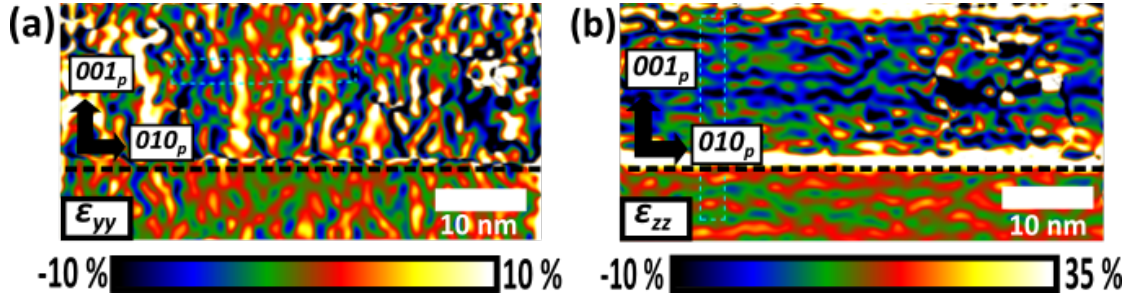


Figura 5.6: Campo tensiones en plano (a) y fuera del plano (b) para la muestra  $\text{CMO}_{20}$  LAO. La línea punteada negra marca la interfaz entre el sustrato y la capa de CMO.

## 5.2. Espectroscopia de absorción de rayos X

El estado de oxidación del Mn en las muestras crecidas sobre LAO también fue estudiado mediante la técnica de espectroscopia de absorción de rayos X (XAS), donde se realizó una caracterización análoga al de las muestras CMO-STO.

Los espectros obtenidos para muestras de  $\text{CMO}_3$  y  $\text{CMO}_{30}$  muestran un comportamiento similar a los resultados de las muestras STO (ver Fig.5.7 y tabla 5.1). Al igual que en la muestra  $\text{CMO}_3$  STO, el máximo del pico de absorción  $L_3$  de la muestra  $\text{CMO}_3$  LAO, cuya posición se calculó en  $(639,8 \pm 0,1)\text{eV}$ , se encuentra desplazado a menores energías en comparación con el máximo de la muestra  $\text{CMO}_{30}$  LAO, el cual se encuentra a una energía de  $(640,2 \pm 0,1)\text{eV}$ . Es importante destacar que el desplazamiento del máximo es menor para las muestras CMO-LAO que para las muestras CMO-STO. En el caso de las muestras CMO-STO el desplazamiento se estimó en  $\sim 1,2$  eV, mientras que para las muestras CMO-LAO fue de  $\sim 0,4$  eV. Este resultado indica que la muestra con mayor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  es la muestra  $\text{CMO}_3$  STO. En cambio la muestra con la mayor proporción de  $\text{Mn}^{4+}$  sería la muestra  $\text{CMO}_{30}$  LAO, en la cual el máximo está ubicado en una mayor energía  $(640,2 \pm 0,1)\text{eV}$ . STO. En cambio la muestra con la mayor proporción de  $\text{Mn}^{4+}$  sería la muestra  $\text{CMO}_{30}$  LAO, en la cual el máximo está desplazado a mayor energía  $(640,2 \pm 0,1)\text{eV}$ .

En las muestras CMO-LAO también se realizó un estudio de las intensidades relativas del espectro medido en las energías correspondientes a los máximos de absorción de muestras de referencia de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  [81]. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 5.1. La muestra  $\text{CMO}_3$  LAO tiene un comportamiento similar al de la película  $\text{CMO}_3$  STO. En la muestra crecida sobre LAO también se observa mayor peso de las intensidades correspondientes al  $\text{Mn}^{2+}$  (Int.  $\text{Mn}^{2+} = 0.896$ ) y  $\text{Mn}^{3+}$  (Int.  $\text{Mn}^{2+} = 0.990$ ) en comparación con el  $\text{Mn}^{4+}$  (Int.  $\text{Mn}^{4+} = 0.878$ ). Aunque la intensidad en la posición correspondiente al  $\text{Mn}^{3+}$  es mayor para la muestra  $\text{CMO}_3$  LAO, al normalizar por la intensidad Int.  $\text{Mn}^{4+}$ , la

intensidad relativa es menor en esa muestra en comparación con la película  $\text{CMO}_3$  STO. En el caso de los films más gruesos, la película  $\text{CMO}_{30}$  LAO tendría la mayor proporción de  $\text{Mn}^{4+}$  al tener las menores intensidades relativas  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$  y  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ .

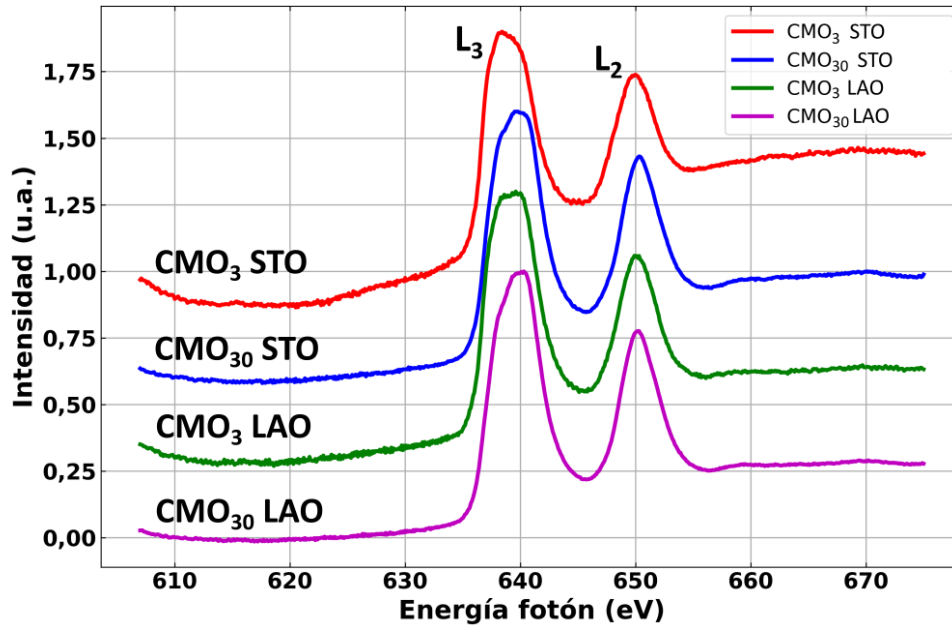


Figura 5.7: Espectro XAS en el borde L del Mn para las muestras  $\text{CMO}_3$  STO,  $\text{CMO}_{30}$  STO,  $\text{CMO}_3$  LAO y  $\text{CMO}_{30}$  LAO adquirido a  $T = 50$  K.

Muestra	Posición $L_3$ (eV)	Int. $\text{Mn}^{2+}$	Int. $\text{Mn}^{3+}$	Int. $\text{Mn}^{4+}$	Int. rel. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$	Int. rel. $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$
$\text{CMO}_3$ STO	$638,4 \pm 0,1$	0,947	0,975	0,800	1,185	1,220
$\text{CMO}_{30}$ STO	$639,6 \pm 0,1$	0,794	0,985	0,963	0,824	1,023
$\text{CMO}_3$ LAO	$639,8 \pm 0,1$	0,896	0,990	0,878	1,020	1,127
$\text{CMO}_{30}$ LAO	$640,2 \pm 0,1$	0,750	0,973	0,937	0,799	1,020

Tabla 5.1: Tabla comparativa entre los resultados de XAS obtenido para las muestras de CMO de 3 nm y 30 nm crecidas sobre STO y LAO.

En conclusión el estado de oxidación del Mn para las muestras CMO-LAO y CMO-STO depende del espesor de la muestra. En las películas más delgadas presentan una mayor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  en comparación con las muestras de mayor espesor. Si bien hay similitudes entre las muestras  $\text{CMO}_3$  STO y  $\text{CMO}_3$  LAO, la muestra crecida sobre STO aparenta tener una mayor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$



que la muestra depositada sobre LAO. En las muestras más gruesas si bien la concentración de  $\text{Mn}^{4+}$  es mayor no se puede descartar que haya valencia mixta en los Mn teniendo en consideración que la intensidad relativa  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  sigue siendo mayor a 1, por lo que la contribución del  $\text{Mn}^{3+}$  sigue siendo relevante.

### 5.3. Propiedades magnéticas

Las respuesta magnética de las muestras LAO también fue analizada mediante ciclos de magnetización vs campo magnético a 10 K. En la Fig. 5.8 se muestra las curvas de  $M(H)$  de las muestras  $\text{CMO}_3$  LAO y  $\text{CMO}_3$  STO medidas a  $T = 10$  K y campo magnético aplicado en el plano de los films. La magnetización de saturación de la muestra  $\text{CMO}_3$  LAO es  $(1,23 \pm 0,24) \mu_B/\text{Mn}$ , un 75 % mayor que la saturación de la muestra depositada sobre STO. La remanencia normalizada por la magnetización de saturación ( $M_r/M_s$ ) es menor para la muestra  $\text{CMO}_3$  LAO. En dicho film la  $M_r/M_s$  se estimó en 13,5 % mientras que para la película crecida sobre STO del mismo espesor la  $M_r/M_s = 26$  %. Lo mismo ocurre para el campo coercitivo ( $H_c$ ), en el caso de la muestra crecida sobre LAO el  $H_c = 90$  Oe, en la muestra  $\text{CMO}_3$  STO se estimó el  $H_c = 120$  Oe. El campo de saturación ( $H_s$ ) es mayor para el film  $\text{CMO}_3$  LAO ( $H_s \sim 6\text{kOe}$ ) que para la película depositada sobre STO ( $H_s \sim 4\text{kOe}$ ).

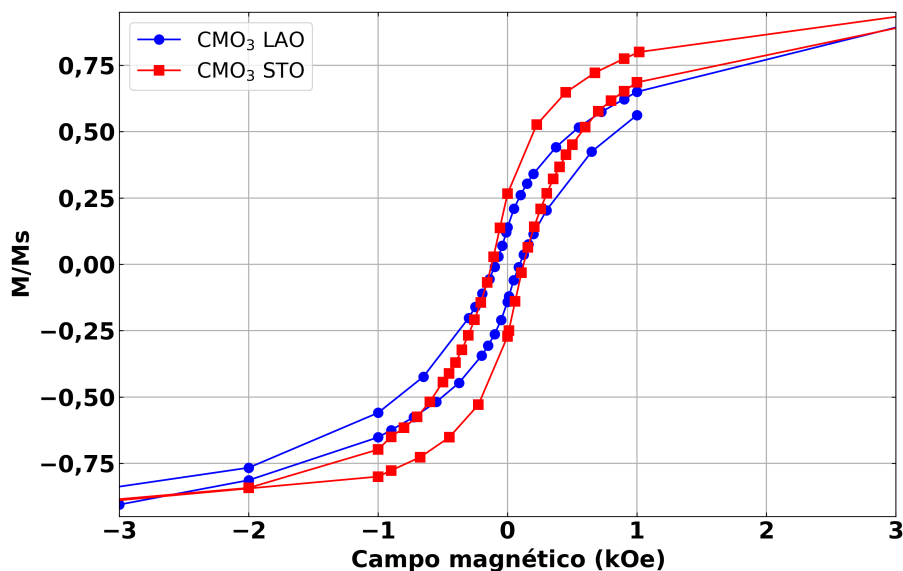


Figura 5.8: Magnetización en función del campo magnético aplicado IP para las muestras  $\text{CMO}_3$  LAO (cuadrados) y  $\text{CMO}_3$  STO (círculos) a  $T = 10$  K.

Al aumentar el espesor de la película de CMO se observa también una reducción de la  $M_s$  al igual que para las muestras CMO-STO con la diferencia que el

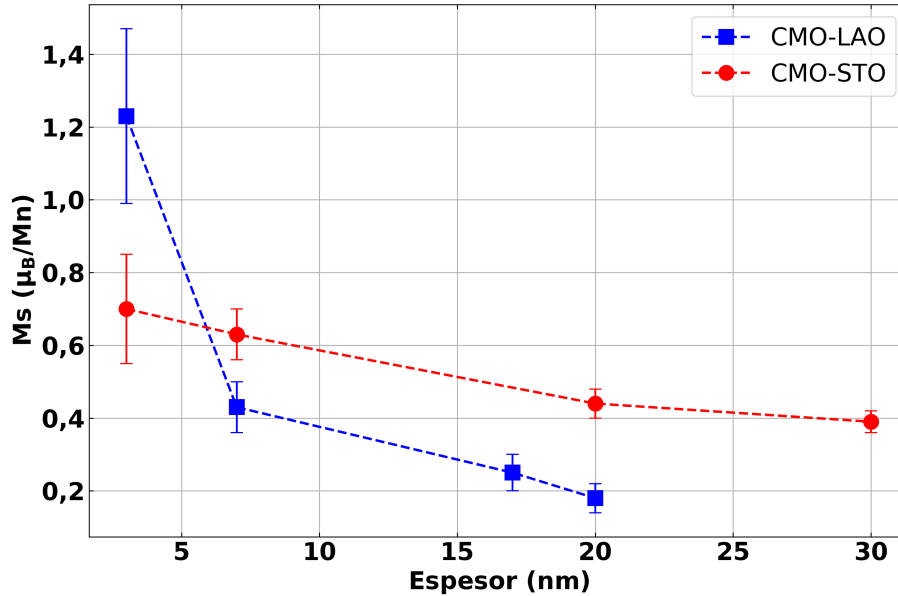


Figura 5.9: Magnetización de saturación en función del espesor de la película de CMO para muestras crecidas sobre LAO (cuadrado) y sobre STO (círculo).

cambio es más abrupto para los films CMO-LAO (ver Fig. 5.9). La menor  $M_s$  de las películas CMO-LAO para espesores mayores 7 nm puede estar relacionada con la menor proporción de  $Mn^{3+}$  en comparación con las muestras CMO-STO. El mayor valor de  $M_s$  observado en la muestra  $CMO_3$  LAO, podría estar asociado a las particularidades de la interfaz CMO-LAO. En la interfaz la estructura cristalina presenta una expansión en la dirección normal al plano de 38,5 % en comparación con el parámetro de red del CMO masivo. Si bien en la muestra  $CMO_3$  STO también se observa una región con estructura expandida en la interfaz con el sustrato, dicha expansión es menor de 11,2 % (respecto del parámetro de red del *bulk*). Esta deformación mayor de la estructura cristalina podría explicar el aumento de la saturación del film  $CMO_3$  LAO. Al aumentar el espesor el peso relativo de dicha región disminuye rápidamente y al tener menor tasa de  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  el momento magnético de la muestra disminuye más rápido, tendiendo al comportamiento del material masivo.

## 5.4. Propiedades eléctricas

Considerando las diferencias observadas en la respuesta magnética de las muestras es esperable que las propiedades eléctricas también se vean afectadas.

### 5.4.1. Resistividad en función de la temperatura

Las películas de CMO sobre sustratos de LAO también un comportamiento tipo semiconductor. En la Fig. 5.10 se compara la resistividad en función de la temperatura para las muestras  $\text{CMO}_{20}$  LAO y  $\text{CMO}_{20}$  STO. Se observa que para temperaturas mayores a 125 K la resistividad de la película de CMO crecida sobre LAO es mayor que para el film depositado sobre STO. Este comportamiento estaría asociado a la diferente proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  en las películas. Al aumentar la proporción de  $\text{Mn}^{3+}$ , la resistividad del material disminuye por el *hopping* de electrones. Al igual que en el caso de las muestras CMO-STO, no fue posible medir las muestras de menor espesor debido a la elevada resistencia de las muestras.

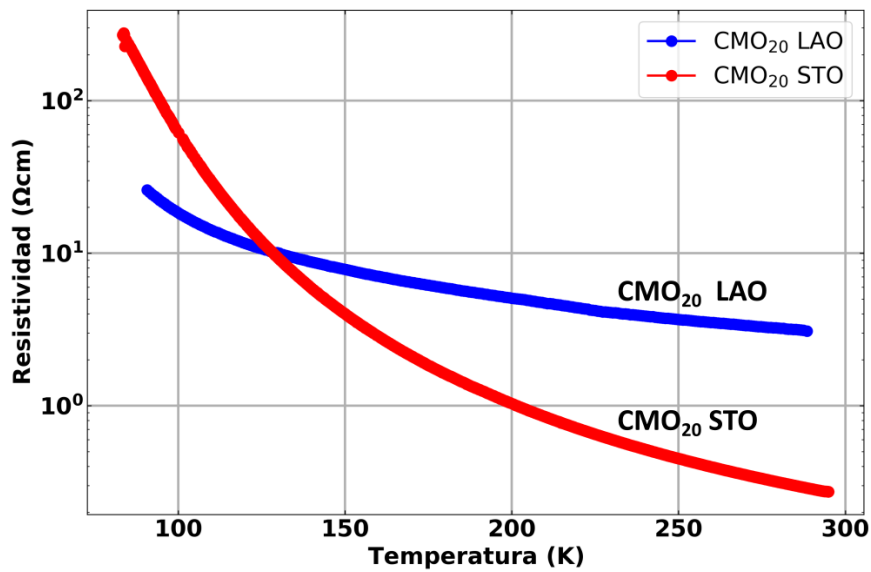


Figura 5.10: Resistividad en función de la temperatura para las muestras  $\text{CMO}_{20}$  LAO y  $\text{CMO}_{20}$  STO.

Se estudiaron diversos mecanismos de conducción para modelar la curva de resistividad de la muestra. Dentro de los modelos estudiados, se destaca que el modelo que mejor describe al comportamiento de la resistividad es el de activación térmica cuya energía de activación para las muestras crecidas sobre LAO ( $E_0^{\text{LAO}}$ ) se calculó en  $(23 \pm 1)$  meV. Dicha energía es aproximadamente un 70 % menor a la obtenida para las muestras STO. Esta reducción de la energía de activación puede tener diversas causas, siendo una posibilidad las vacancias de oxígeno en las películas crecidas sobre LAO [15].



### 5.4.2. Magnetorresistencia

En las muestras CMO-LAO también fue posible obtener una señal de MR. Si bien la muestra CMO<sub>20</sub> LAO presenta una variación histerética como su melliza crecida sobre STO (ver Fig. 5.11) el valor de la MR fue siempre menor al de la muestra STO (ver Fig. 5.12). Este resultado es esperable considerando que la magnetización de la muestra CMO<sub>20</sub> LAO es menor que la película CMO<sub>20</sub> STO. Al tener una menor proporción de Mn<sup>3+</sup> la contribución ferromagnética de doble intercambio es menor por lo que la persistencia de la MR también apreciablemente más baja.

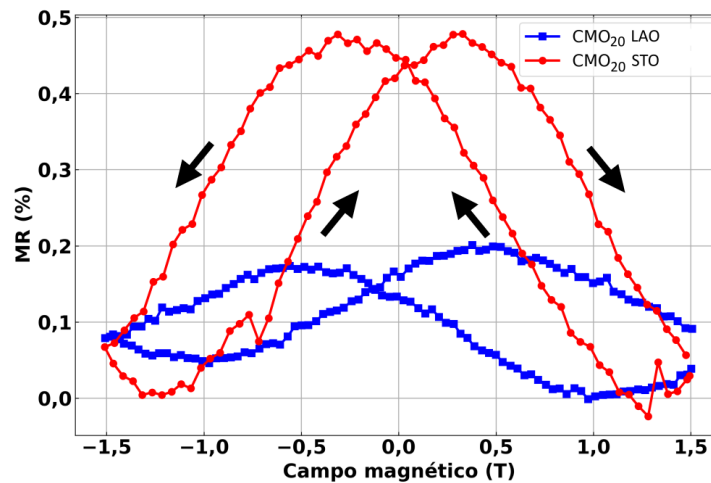


Figura 5.11: Magnetorresistencia en función del campo magnético para las muestras CMO<sub>20</sub> LAO (cuadrados) y CMO<sub>20</sub> STO (círculos) a T = 120 K. Las flechas indican el sentido de la variación del campo.

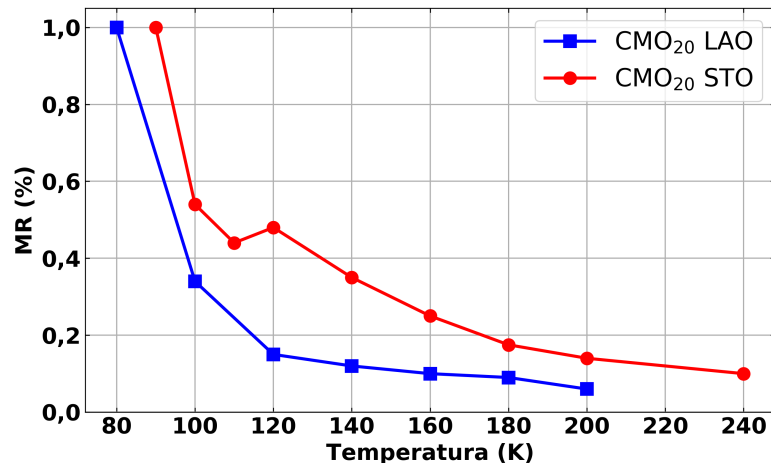


Figura 5.12: Magnetorresistencia en función de la temperatura para las muestras CMO<sub>20</sub> LAO (cuadrados) y CMO<sub>20</sub> STO (círculos).

No fue posible medir la MR en las muestras de menor espesor debido a limitaciones del instrumental utilizado. La resistencia de las muestras crece en gran medida al disminuir el espesor de las muestras. A temperatura ambiente no fue posible distinguir una contribución clara de la MR respecto del ruido de la medición, por lo que puede considerarse prácticamente 0% tanto para las muestras CMO-LAO como para las muestras CMO-STO.

## 5.5. Conclusiones

La comparación entre las características de las películas de CMO depositadas sobre distintos sustratos mostró similitudes y diferencias en cuanto al apilamiento de las capas y sus propiedades magnéticas y eléctricas.

Tanto las muestras CMO-LAO como las películas CMO-STO presentan zonas donde la estructura cristalina del CMO se encuentra distorsionada respecto del material masivo. Estas distorsiones son más grandes en las capas más próximas a la interfaz con el sustrato. En el caso de las muestras CMO-LAO, estas deformaciones se traducen en una expansión de  $\sim 38\%$  (respecto de la estructura del CMO bulk) en la dirección perpendicular al plano y tiene su origen en el desorden del apilamiento entre Mn del CMO y el La y Al del sustrato. Este comportamiento sólo se observa en la primer capa por encima de la interfaz. Para las muestras CMO-STO la expansión de la estructura cristalina persiste durante más capas atómicas y tiene un espesor aproximado de 1 nm. Estos resultados demuestran que a las películas de CMO no se pueden adaptar de manera fácil al parámetro de red de los sustratos. Por lo tanto la estructura del CMO debe relajar mediante defectos para adaptarse. Sin embargo, el menor  $\eta_{LAO}$  permite obtener una película con una tensión uniforme a lo largo de todo el espesor de la muestra, fuera de la primer capa atómica. Los resultados obtenidos muestran que la estructura cristalina del CMO se adapta al LAO expandiendo la red en el plano para igualar el parámetro de red del sustrato y contrayendo la misma en la dirección perpendicular al plano. A diferencia de la muestra STO, no se observa una relajación progresiva apreciable de la estructura en los espesores analizados.

Los resultados obtenidos de la espectroscopia XAS muestran que hay una dependencia del estado de oxidación del Mn en función del espesor para las muestras CMO-LAO y CMO-STO. Al estudiar en detalle la forma y posición del pico de absorción  $L_3$  se pudo concluir que ambos conjuntos de muestras presentan un comportamiento similar. En las muestras de menor espesor, donde el peso de las deformaciones y vacancias de oxígeno son mayores, hay una mayor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  en relación con el  $\text{Mn}^{4+}$ . La muestra  $\text{CMO}_3$  STO tendría la mayor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  considerando el menor peso relativo de la intensidad del espectro

XAS en la energía correspondiente al  $\text{Mn}^{4+}$ . En el caso de las muestras de mayor espesor se observa un aumento de la concentración de  $\text{Mn}^{4+}$  en los films CMO-STO y en las CMO-LAO, siendo mayor el aumento en las películas depositadas sobre LAO. Es esperable que en las muestras más gruesas siga habiendo una contribución apreciable de  $\text{Mn}^{3+}$  debido a las vacancias de oxígeno.

La respuesta magnética de las muestras LAO también presentó diferencias interesantes al comparar los resultados con las muestras STO. Si bien la magnetización de la muestra  $\text{CMO}_3$  LAO fue un 75 % mayor que la magnetización de la melliza crecida sobre STO, el resto de las muestras presentaron una magnetización apreciablemente menor a las películas CMO-STO. Esta rápida disminución de la magnetización puede estar relacionada con la menor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  en las muestras CMO-LAO de mayor espesor. Al tener menos cantidad de Mn en ese estado de oxidación, la contribución de la interacción de doble intercambio también debería ser menor. Es importante destacar que a pesar de tener una menor proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  en relación al  $\text{Mn}^{4+}$ , la magnetización de las muestras CMO-LAO es mayor a la reportada para el CMO bulk para todos los espesores de la película analizados.

La caracterización eléctrica es coherente con los resultados de XAS y de las curvas de magnetización. La resistividad de la muestra  $\text{CMO}_{20}$  LAO es mayor en comparación con la muestra  $\text{CMO}_{20}$  STO para temperaturas mayores a 125 K. Este comportamiento estaría asociado a una mayor concentración de  $\text{Mn}^{3+}$  en relación con el  $\text{Mn}^{4+}$ . Al aumentar la proporción de  $\text{Mn}^{3+}$ , la resistividad del material disminuye por el *hopping* de electrones. Por lo tanto es razonable que la muestra crecida sobre LAO tengan mayor resistividad. En el caso de las mediciones de MR, la muestra  $\text{CMO}_{20}$  LAO presenta una menor variación de la resistividad en todo el rango de temperaturas estudiado en comparación con la muestra melliza crecida sobre STO. Al igual que con la magnetización, esta discrepancia puede explicarse por la diferencia en la proporción de  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ , la cual es menor para las películas crecidas sobre LAO.

Resumiendo, la estructura cristalina del CMO se distorsiona para adaptarse los parámetros de red de los sustratos. Estas distorsiones tienen considerables efectos en las propiedades físicas de las películas delgadas de CMO. Si bien el comportamiento de las muestras CMO-LAO y CMO-STO presentan ciertas diferencias que pueden tener su origen en la discrepancia entre el  $\eta_{LAO}$  y  $\eta_{STO}$ , las similitudes son numerosas. En ambos casos se observa que el estado de oxidación del Mn tiene una dependencia con el espesor de la película de CMO, causando que haya diferente proporción de  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  según el espesor de la capa. Esto provoca un aumento de la señal magnética y una persistencia de la magnetización aún por encima de la temperatura de transición del material masivo.



## Capítulo 6

# Heteroestructuras multiferroicas de $\text{CaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$

Hemos visto, en los capítulos 4 y 5, los efectos de los sustratos sobre las propiedades físicas de las películas delgadas de CMO. La utilización de las tensiones, efectos de interfaces y vacancias de oxígeno son mecanismos utilizados para cambiar las propiedades de diversos sistemas para satisfacer necesidades específicas. Con el objetivo de profundizar en la investigación y poder obtener dispositivos con nuevas funcionalidades, se decidió fabricar heteroestructuras multiferroicas utilizando al CMO, como material magnético, y al  $\text{BaTiO}_3$ , como material ferroeléctrico. Como se explica en la sección 1.6, este tipo de configuración permite, en principio, combinar las propiedades magnéticas y eléctricas de manera tal aumentar las funcionalidades del sistema en su conjunto. Lo que permitiría, por ejemplo, modificar las tensiones u otros parámetros de la capa de CMO mediante campos eléctricos sin necesidad de cambiar de sustrato. Sin embargo este cambio de paradigma no está libre de dificultades dado que la optimización del crecimiento de este tipo de estructuras y su posterior caracterización es desafiante.

Para poder invertir la polarización de la capa ferroeléctrica es necesario tener electrodos en la muestra. En todos los casos se crecieron las heteroestructuras sobre sustratos de STO (001) iguales a los utilizados para las películas delgadas de CMO del capítulo 4. Dicho sustrato es aislante por lo que es necesario crecer una capa adicional para permitir el cambio del estado de polarización del BTO. El material seleccionado como electrodo fue  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) el cual gracias a su estructura cristalina de tipo perovskita permite crecer sobre otros materiales con estructura similar lo que permite obtener películas delgadas de gran calidad. Considerando que tanto el BTO como el CMO tienen estructuras derivadas de la perovskita, la elección del LNO resulta ideal. La heteroestructura estudiada queda conformada de la siguiente manera LNO/BTO/CMO, donde la capa de LNO queda más próxima al sustrato.

En este capítulo se detalla los aspectos más relevantes de la optimización de

los parámetros de crecimiento junto con un estudio detallado de la estructura cristalina y calidad de las muestras, en lo que respecta a su textura y morfología, además de sus propiedades ferroeléctricas.

## 6.1. Optimización de crecimiento

Para fabricar las heteroestructuras en primer lugar se debe optimizar el crecimiento de cada una de las capas de manera individual para luego proceder a la optimización de las mismas en la heteroestructura. Los parámetros de crecimiento de las distintas componentes suelen ser diferentes para lograr la calidad buscada en la heteroestructura. Los parámetros de crecimiento de las capas por separado se muestran en la tabla 6.1.

Capa	Afluencia ( $\text{J}/\text{cm}^2$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Presión depósito $\text{O}_2$ (mbar)	Presión enfriado $\text{O}_2$ (mbar)
CMO	0,5	725	0,3	100
BTO	1,0	675	0,03	100
LNO	1,6	800	0,3	100

Tabla 6.1: Parámetros de crecimiento óptimos para cada material por separado de la heteroestructura.

El proceso de crecimiento es similar al descrito en la sección 4.1. El crecimiento de las multicapas se realiza componente por componente cambiando los parámetros (temperatura sustrato, fluencia, presión parcial de oxígeno, etc) de manera de adecuarlos a la optimización realizada para ese material específico. El proceso de enfriado de la heteroestructura es el mismo del de las películas de CMO.

En todas las muestras se mantuvo fijo el espesor de la capa de LNO en 30 nm. Respecto de la capa de BTO, se depositaron dos espesores 45 nm y 60 nm, mientras que para la capa de CMO se varió el espesor entre 3 nm y 30 nm. Para nombrar a las muestras se utilizará la siguiente convención, el orden de los nombres es el mismo que el orden del depósito por lo que la primer material es el más próximo al sustrato mientras que el espesor de dicha capa se indicará con un subíndice. Por lo tanto la muestra  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_{10}$  hace referencia una multicapa cuyo orden de depósito fue LNO, BTO y CMO con espesores de 30 nm, 60 nm y 10 nm respectivamente.

### 6.1.1. Caracterización estructural

Utilizando los parámetros de la tabla 6.1 se procedió al crecimiento de las heteroestructuras. Para corroborar la calidad de la superficie y estructura cristalina

se llevó a cabo un proceso de caracterización similar al realizado en las películas delgadas de CMO.

Los patrones RHEED obtenidos *in-situ* luego del depósito de la muestra  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_{30}$  (ver Fig. 6.1) no se parecen a los obtenidos para las películas delgadas de CMO. No se observa el patrón de rayas característico de una superficie de un material cristalino. Dichos resultados indicarían que la estructura de la superficie de la muestra es amorfa. Este comportamiento se observó en otras muestras con diferentes espesores de CMO.

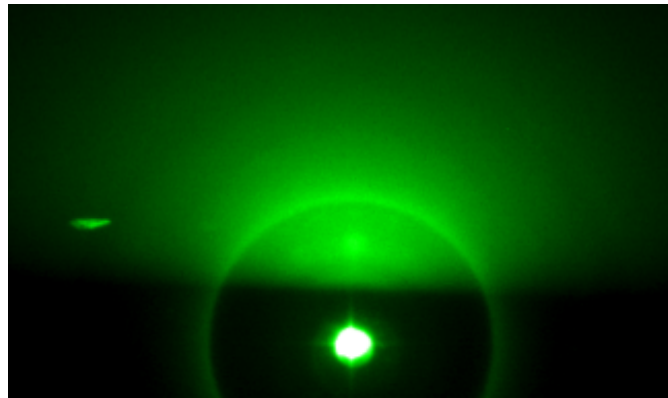


Figura 6.1: Patrón de difracción RHEED medido *in situ* de la multicapa  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_{30}$  crecida con los parámetros optimizados individualmente.

Se realizaron mediciones complementarias de rayos X para analizar la calidad de la estructura cristalina de todo el conjunto de la heteroestructura. Los resultados obtenidos para muestras de  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_x$ , donde  $x$  se varió entre 3 nm y 30 nm, muestran varios aspectos relevantes que deben ser analizados sobre la heteroestructura. En la Fig. 6.2 se muestran tres difractogramas distintos, dos películas delgadas de CMO y BTO y una multicapa de  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_{20}$ . Las películas delgadas de CMO y BTO se utilizan como referencia para realizar la indexación de máximos de difracción. Al comparar los difractogramas es posible ver que las reflexiones correspondientes al CMO no se encuentran presentes o son muy tenues en la heteroestructura. Este resultado indicaría un crecimiento amorfo de dicha capa respaldando los resultados de RHEED. En el caso de la capa de LNO, las reflexiones de las muestras de referencia se encuentran muy próximas a las del STO y sólo se pudieron distinguir al realizar un difractograma de alta resolución en el entorno de las reflexiones del sustrato. Por esta razón es que no es posible observar dichas reflexiones. El BTO sí crece de manera adecuada y consistente con los resultados obtenidos para los films de referencia, el parámetro de red estimado de las mediciones de XRD  $\approx 4,1 \text{ \AA}$ .

El análisis del mapa del espacio recíproco realizado sobre las multicapas es consistente con los resultados de XRD. Dicho análisis se realizó en el entorno de la reflexión (103) del STO. No se observa una señal del CMO ni del LNO.

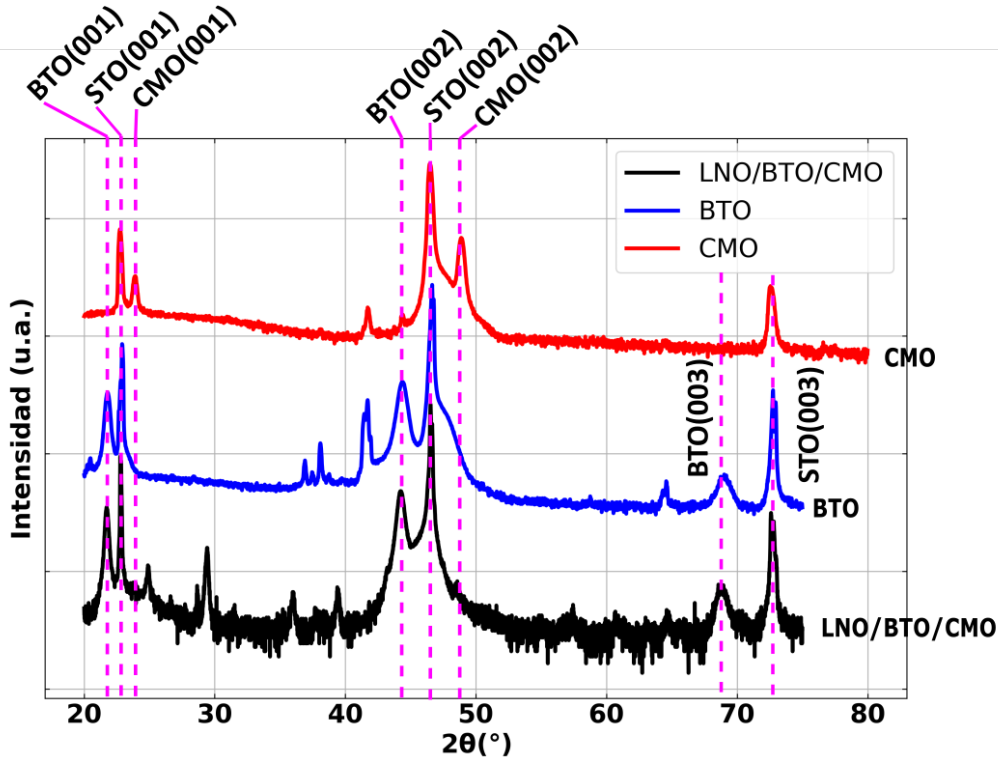


Figura 6.2: Difractogramas de rayos X para films de CMO, BTO y heteroestructura de  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_{30}$  crecidas sobre STO. Las líneas punteadas marcan las reflexiones más importantes de los materiales.

Esto indicaría un crecimiento amorfo de ambas capas, sin embargo, en el caso del LNO también podría deberse a que la reflexión del LNO se superpone con la del sustrato. Al ser mucho más intensa la señal proveniente del STO no es posible obtener información del LNO. No obstante sí se observa una señal clara del BTO (ver Fig. 6.3). Dicha señal indica un crecimiento relajado de la capa de BTO dada la forma simétrica de la reflexión. Los parámetros de red se estimaron en  $a_{oop}^{bto} = (4,095 \pm 0,005) \text{ \AA}$  y  $a_{ip}^{bto} = (4,01 \pm 0,01) \text{ \AA}$ . Estos parámetros indicarían un crecimiento tetragonal del BTO lo cual es un requisito fundamental para observar ferroelectricidad en dicho material.

Se realizaron mediciones complementarias HRSTEM-HAADF para estudiar de forma local la estructura cristalina y obtener un panorama más claro del crecimiento de las muestras. En la Fig. 6.4a se observa la imagen de HRSTEM-HAADF de la muestra  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{45}/\text{CMO}_5$  donde es posible analizar el apilamiento de las diferentes capas. Las interfaces entre los diversos materiales son abruptas y con baja rugosidad lo cual es lo deseable para este tipo de muestras. En el caso de la interfaz STO/LNO (ver Fig.6.4c) se observa un comportamiento interesante. Las primeras capas atómicas del LNO copian la estructura del STO pero debido a la diferencia del parámetro de red entre ambos materiales,  $a_{LNO} = 3,84 \text{ \AA}$  y  $a_{STO} = 3,905 \text{ \AA}$ , el LNO relaja de forma abrupta mediante numerosos defectos RP y de



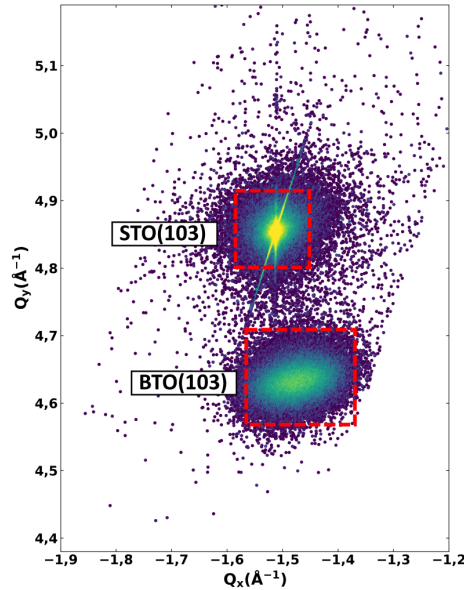


Figura 6.3: Mapa del espacio recíproco para una heteroestructura de  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_{20}$  entorno a la reflexión (103) del STO. Las reflexiones correspondientes al sustrato y la capa de BTO se encuentran resaltadas mediante los rectángulos.

apilamiento extendidos a lo largo de toda la capa.

A pesar de la notable cantidad de defectos de la capa de LNO, el BTO crece con una buena cristalinidad (ver Fig. 6.4b). Se observan algunos defectos en la interfaz con el LNO en la cual el BTO adapta su parámetro de red para crecer sobre el LNO pero también se observan grandes regiones del cristal sin tensiones. Estos resultados son consistentes con los mapas de espacio recíproco que indican un crecimiento relajado de la capa de BTO.

Teniendo en consideración que la función del LNO es únicamente la de un electrodo, no es crucial realizar una optimización exhaustiva de dicha capa. Al estudiar las propiedades eléctricas del LNO se observa que el comportamiento del mismo es metálico por lo que puede cumplir su función de electrodo. Por lo tanto se decidió no realizar modificaciones en los parámetros de crecimiento del LNO.

Al estudiar en detalle la capa de CMO se observan zonas amorfas combinadas con zonas cristalinas. La orientación de las regiones cristalinas no es uniforme y puede cambiar dependiendo de la zona estudiada. El origen de este comportamiento de la estructura del CMO puede deberse a la mayor discrepancia entre el parámetro de red entre el CMO y el BTO siendo la misma igual a 7,2%. Esta mayor discrepancia puede aumentar el número de defectos provocando las regiones amorfas o con orientaciones cristalinas distintas. Por lo tanto es necesario continuar

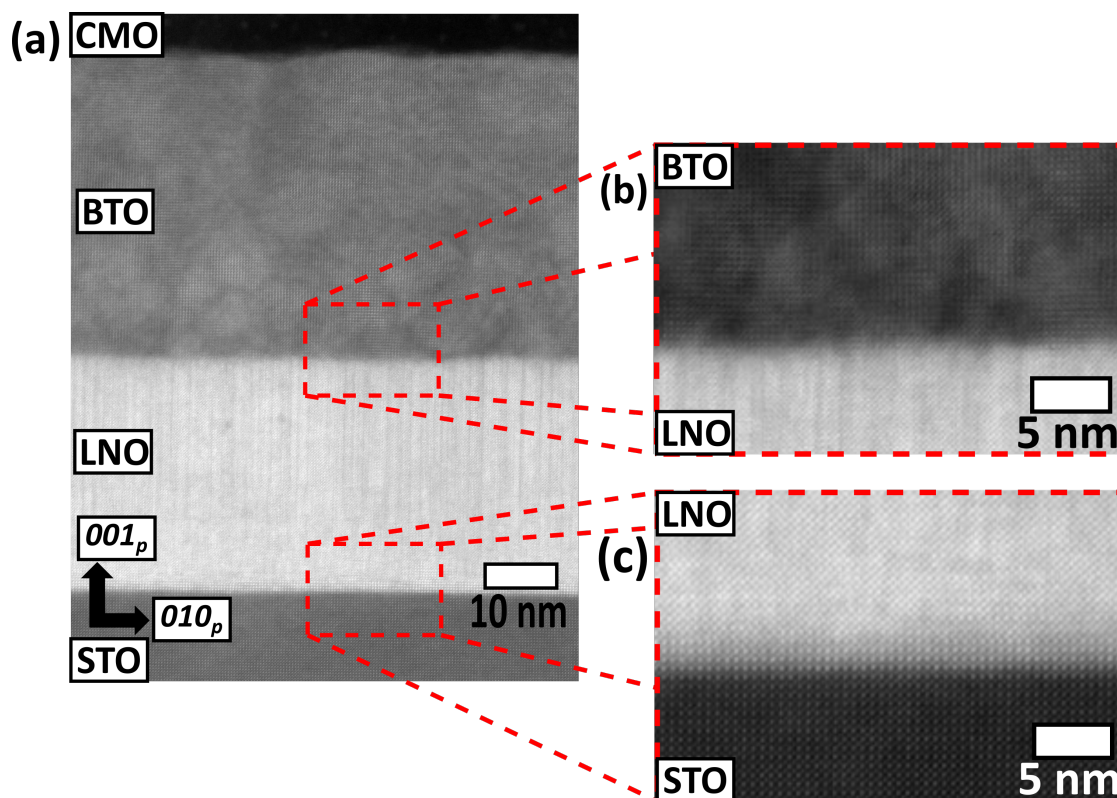


Figura 6.4: (a) Corte transversal de HRSTEM-HAADF de una heteroestructura de  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{45}/\text{CMO}_5$  crecida sobre STO. (b) Imagen ampliada de la interfaz BTO/LNO. (c) Imagen ampliada de la interfaz LNO/STO.

con la optimización del CMO.

Para mejorar la cristalinidad del CMO se procedió a modificar los parámetros de crecimiento de este material. Dentro de dichos parámetros uno de los que tiene mayor influencia a la hora de determinar la estructura cristalina es la temperatura del depósito. Por esta razón se decidió realizar un barrido en temperatura aumentando progresivamente la misma para luego analizar los cambios en la topografía y estructura cristalina. Es importante notar que una temperatura muy elevada puede fomentar el crecimiento en islas o Stranski–Krastanov por lo que es importante no excederse y realizar aumentos progresivos. Las temperaturas analizadas fueron  $725^\circ\text{C}$  (temperatura original),  $750^\circ\text{C}$  y  $775^\circ\text{C}$ , analizando la calidad de la muestra mediante RHEED, AFM y XRD.

Los patrones de reflexión de RHEED muestran notables diferencias al cambiar la temperatura de depósito de la capa de CMO. Para la temperatura más baja (ver Fig. 6.5a) casi no se observa el patrón característico de una muestra cristalina. Al aumentar  $25^\circ\text{C}$  la temperatura hasta  $750^\circ\text{C}$  se observa un claro patrón de reflexión (ver Fig. 6.5b) lo que indicaría una mayor cristalinidad de la muestra y por lo tanto una mejora en el crecimiento de la capa de CMO. El patrón obtenido para  $775^\circ\text{C}$  muestra signos de un crecimiento con partículas (ver Fig. 6.5c) caracterizado por el patrón de puntos. Este resultado indica un deterioro en el crecimiento del CMO.

Imágenes de la topografía obtenidas por AFM muestran una diferencia apreciable en la calidad de la superficie. La muestra crecida a 750°C muestra una superficie relativamente plana con una rugosidad RMS de 0,7 nm (ver Fig. 6.5d). En cambio la muestra crecida a 775°C presenta una superficie muy rugosa con partículas de gran tamaño. La rugosidad RMS para esta muestra es superior a los 2 nm por lo que el aumento a 775 °C empeora el crecimiento del CMO. La temperatura 750°C mejora de manera apreciable el patrón y no aumenta significativamente la rugosidad de la muestra.

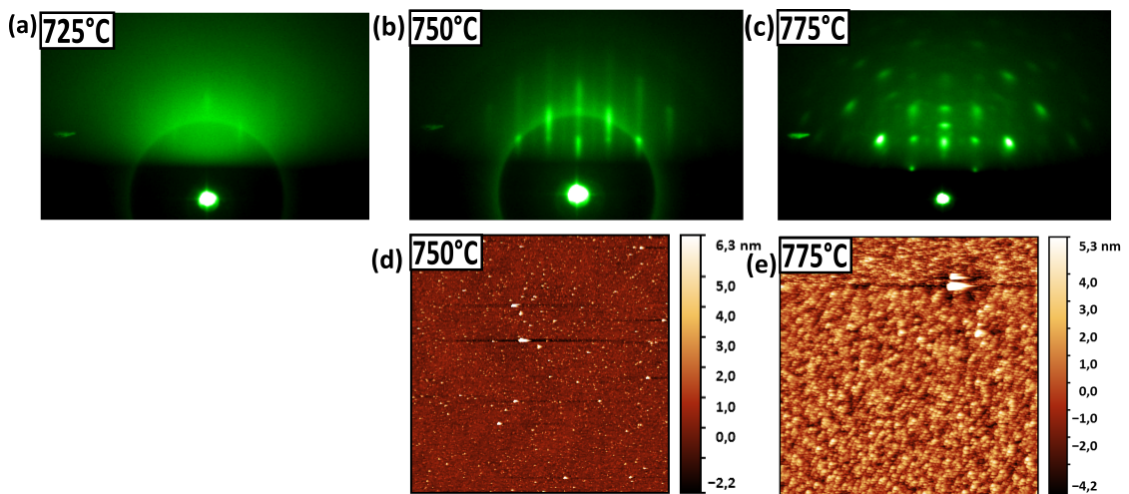


Figura 6.5: Patrón RHEED de las muestras  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_{30}$  donde se varió la temperatura de depósito de la capa de CMO en (a) 725°C, (b) 750°C y (c) 775°C. Imagen de AFM de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  de las muestras  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_{30}$  donde se varió la temperatura de depósito de la capa de CMO en (d) 750°C y (e) 775°C.

Teniendo en consideración los resultados de RHEED y AFM se procedió a estudiar la estructura cristalina mediante XRD de la muestra en la cual la capa de CMO se creció a 750°C (ver Fig. 6.6). Se destaca la aparición de las reflexiones del CMO, cuya posición coincide con la de los films de CMO depositado sobre STO. Esto puede indicar un crecimiento similar de la capa de CMO al de las muestras de CMO crecidas directamente sobre STO.

Considerando los resultados obtenidos se procedió a cambiar las condiciones de crecimiento de la capa de CMO aumentando la temperatura de depósito de 725°C a 750°C pero manteniendo el resto de los parámetros de la heteroestructura iguales.

## 6.2. Caracterización ferroeléctrica

Las muestra analizadas tienen la siguiente configuración  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{45}/\text{CMO}_x$  donde el espesor de la capa de CMO  $x$  se varió entre 3 nm y 30 nm de manera de

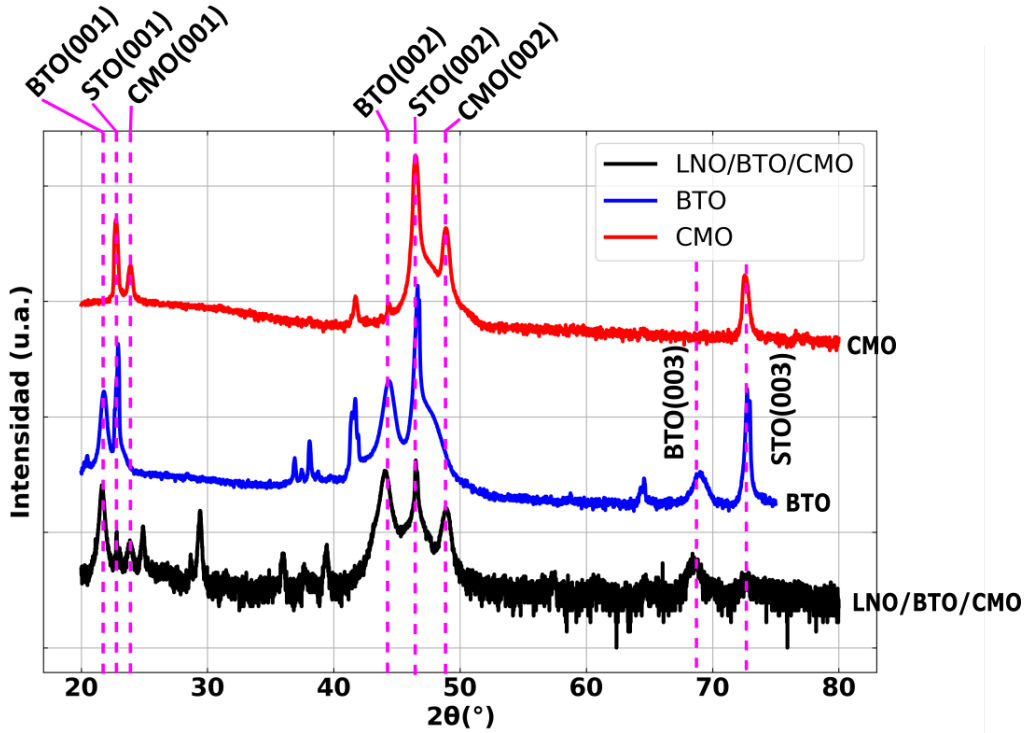


Figura 6.6: Difractogramas de rayos X para films de CMO, BTO y heteroestructura de  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_{30}$  crecidas sobre STO. Las líneas punteadas marcan las reflexiones más importantes de los materiales.

comparar los resultados para diversos espesores de CMO.

Garantizar la ferroelectricidad del BTO es un aspecto crucial para estudiar el acoplamiento magnetoelectrico en las heteroestructuras. Para realizar la caracterización ferroeléctrica es necesario depositar electrodos en la superficie de las muestras que permitan aplicar los pulsos necesarios para la medición. Para estas mediciones se depositaron electrodos de Pt. Los detalles de la preparación de las muestras y la distribución de los electrodos se explican en la sección 3.9 junto con las diferentes configuraciones de pulsos para estudiar la respuesta ferroeléctrica.

Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente variando la frecuencia de los pulsos entre 1 kHz y 15 kHz. Se utilizó la configuración *top-bottom* (T-B), en la cual se conectó a tierra el LNO y se aplicaron pulso de voltaje en alguno de los electros superiores de Pt. En la Fig. 6.7 a y b se muestra la corriente y polarización eléctrica en función del campo eléctrico aplicado respectivamente obtenidas para la muestra  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{45}/\text{CMO}_{30}$ . El comportamiento de ambas curvas es típico de un sistema ferroeléctrico. En la curva I vs E (ver Fig. 6.7a) se observan los picos característicos de la inversión ferroeléctrica cuyo campo coercitivo ( $E_c$ ) es similar a resultados previos obtenidos para películas delgadas de BTO [87]. La discrepancia entre el  $E_c$  para campo positivo ( $\sim 715$  kV/cm) y negativo ( $\sim 550$  kV/cm) se atribuye a la asimetría entre los electrodos superior (Pt) e inferior (LAO). Tanto

la polarización de saturación ( $P_s$ ) como la polarización de remanencia ( $P_r$ ) (ver Fig. 6.7b) también tiene valores típicos de películas delgadas de BTO. La  $P_s$  y  $P_r$  obtenidas se estimaron en  $\sim 30 \mu\text{/cm}^2$  y  $\sim 20 \mu\text{/cm}^2$  respectivamente.

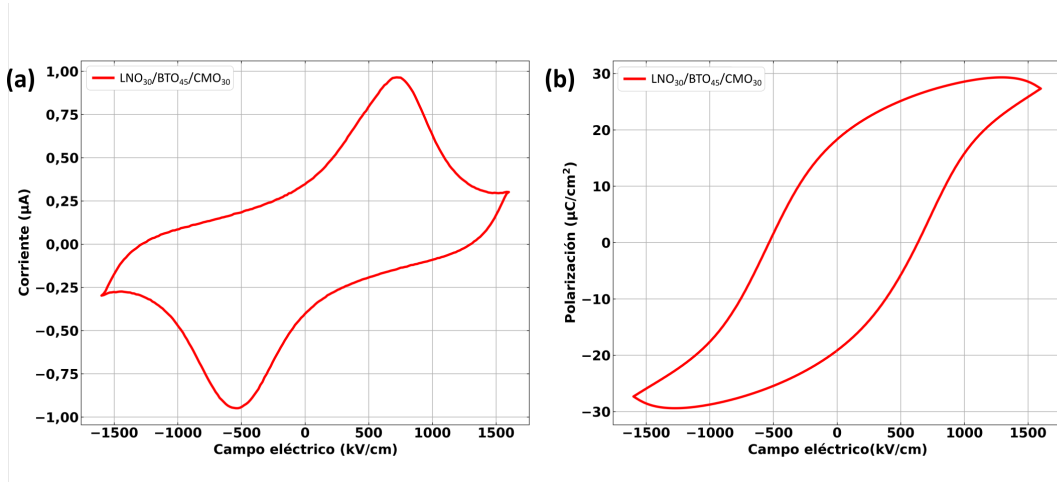


Figura 6.7: (a) Corriente y (b) Polarización eléctrica en función del campo eléctrico para la muestra LNO<sub>30</sub>/BTO<sub>45</sub>/CMO<sub>30</sub> medida a temperatura ambiente a una frecuencia de 1 kHz.

Los ciclos de polarización ferroeléctrica en función del espesor de la capa de CMO muestran una reducción del  $E_c$  al disminuir el espesor de la capa de CMO (ver Fig. 6.8). Esta reducción es esperable dado que la capa de CMO apantalla parte del campo eléctrico aplicado y conlleva la necesidad de un campo eléctrico mayor para invertir la polarización ferroeléctrica del BTO. Si bien también se observó un aumento de las fugas resistivas al disminuir el espesor del CMO, en todos los casos fue posible distinguir los picos correspondiente a la inversión ferroeléctrica.

Estos resultados confirman la ferroelectricidad de la capa de BTO dado que los valores obtenidos para la  $P_s$ ,  $P_r$  como para el  $E_c$  son consistente con resultados de la bibliografía para películas delgadas de BTO [87]. Por lo tanto las condiciones de crecimiento utilizadas para la fabricación de las heteroestructuras es adecuada para analizar el acoplamiento magnetoeléctrico entre la capa el CMO y el BTO.

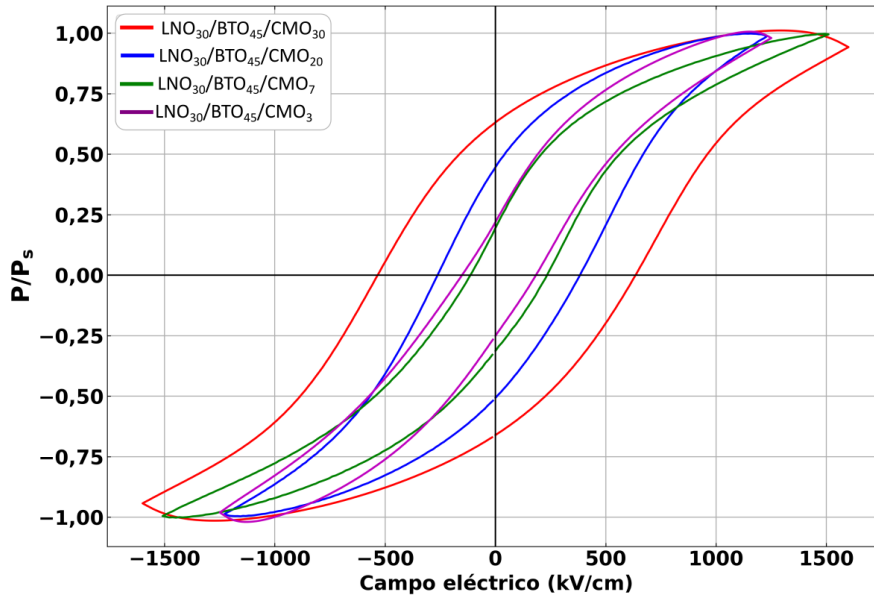


Figura 6.8:  $P/P_s$  para muestras  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{45}/\text{CMO}_x$  con  $x = 30$  nm (curva roja), 20 nm (curva azul), 7 nm (curva verde) y 3 nm (curva violeta) medidas a temperatura ambiente a una frecuencia de 1 kHz.

### 6.3. Conclusiones

El objetivo principal de este capítulo fue garantizar que el crecimiento de la heteroestructura fuese óptimo. Para cumplir dicho propósito en primer lugar se optimizó el crecimiento de cada una de los componentes por separado para luego integrarlas en una única muestra. Luego de realizar dicha integración fue necesario recalcular los parámetros de crecimiento de la capa CMO para compensar la fuerte influencia de la interfase con el BTO. Por lo tanto se procedió a realizar una segunda etapa de optimización donde fue posible obtener muestras de gran calidad.

La caracterización ferroeléctrica en las todas las muestras crecidas mostró una respuesta adecuada y coherente con una película delgada ferroeléctrica. Las curvas de  $I$  vs.  $E$  y  $P$  vs.  $E$  fueron las esperadas para este tipo de sistemas, por lo que se concluyó que la capa de BTO es ferroeléctrica.



# Capítulo 7

## Efectos de las tensiones y del acoplamiento magnetoeléctrico en la SMR

En este capítulo se estudia el acoplamiento magnetoeléctrico en heteroestructuras multiferroicas similares a las descritas en el capítulo 6. En conjunto se profundiza la caracterización de las propiedades magnéticas de las películas delgadas de CMO. Teniendo en consideración la baja señal magnética y elevada resistividad de las muestras, se decidió por analizar la magnetorresistencia hall de espín (SMR) como estrategia para detectar de manera indirecta las propiedades magnéticas de las muestras. Para poder utilizar la SMR es necesario depositar una capa delgada de un metal no magnético (NM) con gran acoplamiento espín-órbita en contacto con un aislante magnético. Se ha demostrado que es una herramienta útil a la hora de estudiar cambios en las propiedades magnéticas de diversos materiales tanto ferromagnéticos como antiferromagnéticos [70, 107–110]. La principal ventaja de esta estrategia es que el NM depositado en la superficie de la heteroestructura puede cumplir el rol de electrodo superior para cambiar el estado de polarización del BTO. Esto permite que con una misma configuración experimental sea posible realizar tanto el estudio de la SMR como modificar las propiedades de la heteroestructura mediante campos eléctricos. Estos campos eléctricos se aplican entre los electrodos superior, compuesto por el NM, y el electrodo inferior, compuesto por la capa de LNO (ver Fig. 7.1) [111].

Para realizar la SMR se utilizó una capa de 5 nm de Ta como NM y fue depositado *ex situ* mediante la técnica sputtering. Se fabricaron tres muestras sobre STO específicamente para este estudio, dos bicapas  $\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$  y  $\text{CMO}_{30}/\text{Ta}_5$  y una heteroestructura multiferroica  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$ . Se realizó un proceso de litografía óptica para definir un motivo sobre la muestra que permita realizar las variaciones angulares requeridas para caracterizar la SMR y la magnetorresistencia anisotrópica (AMR) (ver Fig. 7.2b y 7.2d). El campo magnético aplicado para

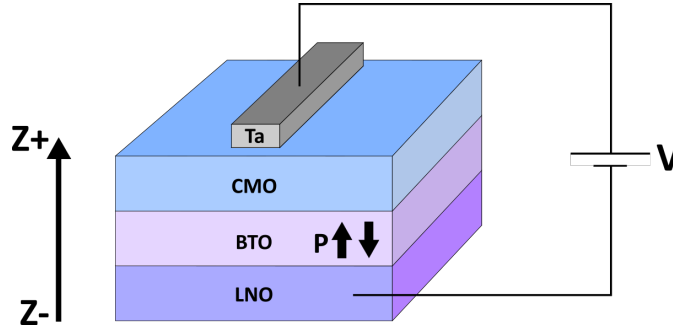


Figura 7.1: Esquema del armado experimental para realizar las mediciones SMR.

las mediciones fue de 1,1 T y se mantuvo la temperatura fija en  $T = 40$  K. Es importante remarcar que la SMR es sensible únicamente a la magnetización de la superficie del material magnético. Por lo tanto es esperable observar cambios en la respuesta de la SMR entre las muestras  $\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$  y  $\text{CMO}_{30}/\text{Ta}_5$  considerando los resultados descritos en el capítulo 4.

La magnetorresistencia en esta sección se define como,

$$MR_x \% = (\rho - \rho_m) / \rho_m 100 \% \quad (7.1)$$

donde  $\rho$  es la resistividad y  $\rho_m$  es la resistividad mínima. El subíndice x se utilizará para hacer referencia explícita a la componente de la magnetorresistencia que se está analizando. Por ejemplo  $MR_{smr}$  se utilizará al hablar de la SMR. Para medir la SMR las variaciones se hacen lo largo del plano  $yz$  variando el ángulo  $\beta$  (ver Fig. 7.2b). En esta configuración al aplicar el campo fuera del plano y saturar la muestra en dicha dirección, la magnetización ( $M$ ) y la acumulación de espín en el Ta ( $\sigma$ ) son perpendiculares. Es importante destacar que  $\sigma$  está confinada en la dirección  $y$  por la simetría del efecto hall de espín (ver sección 1.7). En cambio, al aplicar el campo magnético en el plano,  $M$  y  $\sigma$  son paralelas. Estas dos configuraciones producen los estados de máxima y mínima resistividad respectivamente según se explica en la sección 1.7. Para estudiar otras contribuciones a la MR se realizaron variaciones angulares en el plano  $xz$  variando el ángulo  $\gamma$  (ver Fig. 7.2d).

Es importante destacar que al realizar la variación angular en el plano  $yz$  (ángulo  $\beta$ ) no debería haber una contribución de la AMR. dado que la misma depende del ángulo entre la corriente y la magnetización y en esta configuración dicho ángulo se mantiene constante a lo largo de toda la rotación. Sucede algo similar en las variaciones angulares en el plano  $xz$ . En dicho plano la magnetización de la muestra siempre es perpendicular a la polarización de espín  $\sigma$  por lo tanto no hay contribución de la SMR. Esto ocurre dado que  $\sigma$  se encuentra confinada en la dirección  $y$  por la simetría del efecto hall de espín (ver sección 1.7).

Considerando que la dependencia angular de las MR estudiadas tienen una



dependencia angular de la forma  $\cos^2(a)$  o  $\sin^2(a)$  [71], donde  $a$  es el ángulo del campo magnético aplicado con respecto a la normal de la muestra, se utilizó la siguiente expresión para ajustar las curvas de MR<sub>x</sub> en función del ángulo,

$$MR_x \% = A \cos^2(\alpha - \phi) + c \quad (7.2)$$

donde MR<sub>x</sub> es la MR medida para en la configuración x, siendo x=(SMR, AMR,  $\gamma$ , etc), A es la amplitud de la MR<sub>x</sub> % y  $\alpha$  es el ángulo entre el campo magnético y la normal al plano de la muestra. Dependiendo de la variación angular realizada dicho ángulo representa  $\beta$  o  $\gamma$ . El desfase  $\phi$  y c se utiliza para compensar una alineación no ideal de la muestra o variaciones en la temperatura. Para la MR<sub>smr</sub> % el desfase  $\phi$  debe ser cercano a 0° según se explica en la sección 1.7. La MR <sub>$\gamma$</sub>  % (MR medida al variar  $\gamma$ ) puede tener diversos orígenes, como la contribución AMR del CMO o la magnetorresistencia Lorentz (LMR), por lo que no hay un valor de  $\phi$  predeterminado.

En el caso de estudiar la SMR, la amplitud de la MR<sub>smr</sub> % es la magnitud de la SMR cuya expresión general está dada por la siguiente ecuación,

$$MR_{smr} \approx \theta_{SH}^2 \frac{\frac{2\lambda_{NM}^2}{\sigma_{NM} t_{NM}} G_r \tanh^2 \frac{t_{NM}}{\lambda_{NM}}}{1 + \frac{2\lambda_{NM}}{\sigma_{NM}} G_r \coth \frac{t_{NM}}{\lambda_{NM}}} \quad (7.3)$$

donde  $\sigma_{NM}$ ,  $\lambda_{NM}$ ,  $\theta_{SH}$  y  $t_{NM}$  son la conductividad, longitud de difusión de espín, ángulo hall de espín y espesor del NM respectivamente y  $G_r$  es la parte real de la *spin-mixing conductance* ( $G_{\uparrow\downarrow}$ ) [71].

## 7.1. Bicapas CMO<sub>x</sub>/Ta<sub>5</sub>

Las bicapas CMO<sub>x</sub>/Ta<sub>5</sub> (x = 3 nm y 30 nm) se utilizaron como muestras de referencia para comprender el comportamiento de la SMR en este tipo de sistemas. A partir del análisis y la simetría de la dependencia angular de la SMR y la AMR es posible inferir características de las propiedades magnéticas del CMO, como por ejemplo el tipo de orden magnético. El análisis realizado sobre estas bicapas será de utilidad para comprender el acoplamiento magnetoeléctrico en las heteroestructuras multiferroicas. La amplitud de MR<sub>smr</sub> % puede ser del orden de  $\sim 0,01$  % teniendo en consideración resultados de SMR reportados por Fontcuberta y colaboradores [71]. Por lo tanto garantizar la estabilidad de la temperatura fue crucial dado que variaciones de la temperatura de 0,5°C pueden provocar variaciones de resistividad de orden de 0,1 %, las cuales pueden ser hasta 10 veces mayor que la variación esperada de MR<sub>smr</sub> %.

### 7.1.1. $\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$

La variación de la resistividad al variar el ángulo  $\beta$  (ver Fig. 7.2a) tiene la simetría esperada de la SMR para un sistema conformado por un NM y un material ferromagnético [71]. Dicha simetría se caracteriza por presentar máximos al tener la  $M$  perpendicular a  $\sigma$  y mínimos al tener la  $M$  y  $\sigma$  paralelos. Al ajustar la curva experimental con la ecuación 7.2 se observa una buena correlación entre la variación de la resistividad y el modelo. La amplitud de la SMR se estimó en  $\text{MR}_{\text{smr}} \% = (0,048 \pm 0,003)$  y el desfase  $\phi = (2 \pm 2)^\circ$ . Las pequeñas desviaciones de los datos respecto del modelo pueden atribuirse a variaciones de la temperatura. Este resultado sugiere que el orden magnético del CMO tendría una contribución ferromagnética considerable lo cual es respaldado por los resultados obtenidos al estudiar la magnetización y la MR en el capítulo 4.

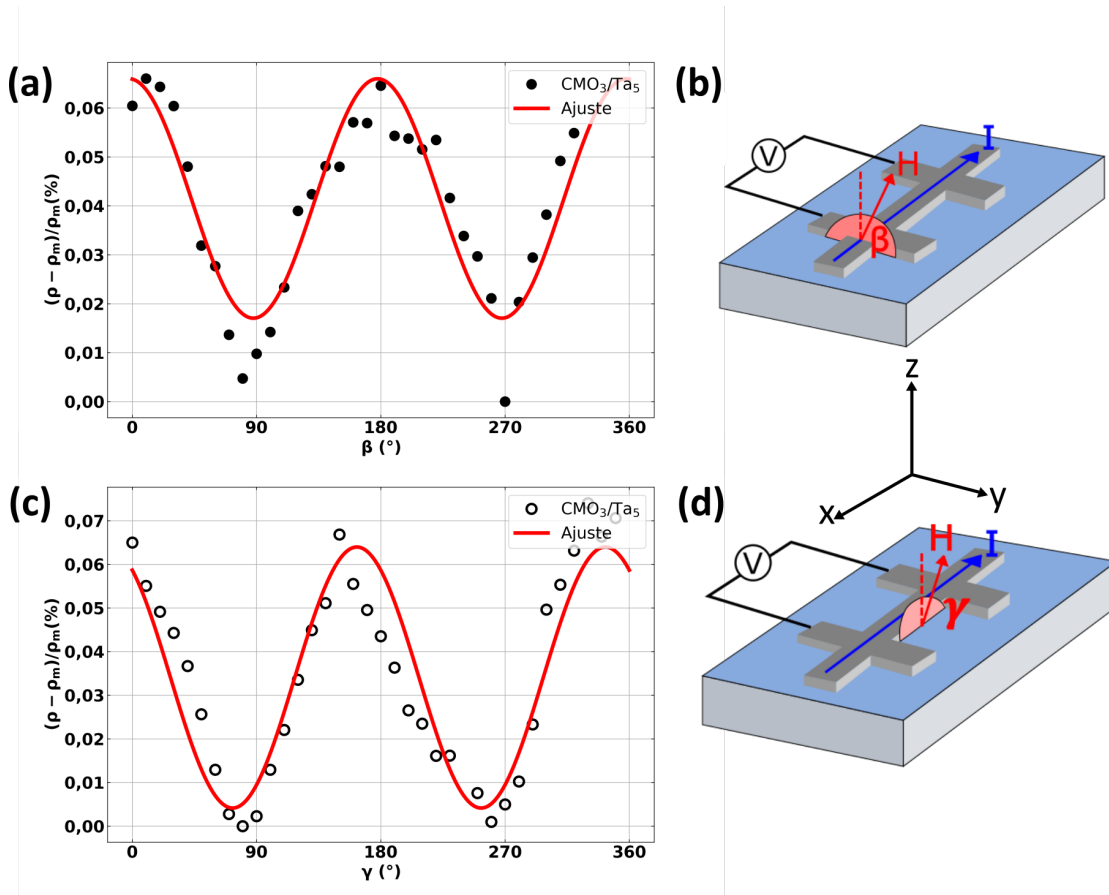


Figura 7.2: Magnetorresistencia en función de la variación del ángulo (a)  $\beta$  y (c)  $\gamma$  a  $T = 40$  K con un campo magnético de 1,1 T para la muestra  $\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$ . Las curvas continuas representan ajustes realizados mediante la ecuación 7.2. (b) y (d) representan esquemas de las variaciones angulares  $\beta$  y  $\gamma$  respectivamente.

Se realizaron mediciones adicionales barriendo el ángulo  $\gamma$  (plano  $xz$ ) para estudiar la contribución  $\text{MR}_\gamma$  (ver Fig. 7.2c). A partir del ajuste utilizando la eq. 7.2 se obtuvo una amplitud de  $\text{MR}_\gamma \% = (0,059 \pm 0,004)$  con un desfase  $\phi = (-$

$17\pm 2$ )°. Esta dependencia angular de la  $\text{MR}_\gamma$  % respecto a  $\gamma$  puede tener diversos orígenes. Una posible explicación es la AMR proveniente del CMO teniendo en consideración la simetría de la MR obtenida [26]. Otra posibilidad es la LMR o una combinación de la AMR y la LMR [71].

### 7.1.2. $\text{CMO}_{30}/\text{Ta}_5$

El proceso de caracterización de la muestra  $\text{CMO}_{30}/\text{Ta}_5$  es análogo al realizado para la muestra de 3 nm. Se realizaron las mismas variaciones angulares a 40 K utilizando un campo magnético de 1,1 T. En la Fig. 7.3a se muestra la variación de resistividad al realizar un barrido angular en el plano  $yz$  (ángulo  $\beta$ ). A partir del ajuste con la ec. 7.2 de la curva experimental se obtuvo una amplitud de la  $\text{MR}_{smr}$  % =  $(0,079\pm 0,005)$  y un desfase  $\phi = (27\pm 3)^\circ$ . La amplitud  $\text{MR}_{smr}$  % obtenida para la muestra  $\text{CMO}_{30}/\text{Ta}_5$  es un 64 % mayor al valor obtenido para la muestra  $\text{CMO}_3$ . El origen del aumento de la SMR no es del todo claro aún pero es posible plantear diferentes hipótesis a partir de la información disponible. Una posible explicación surge de analizar la expresión de la  $\text{MR}_{smr}$  (ec. 7.3), si se considera que tanto  $\sigma_{NM}$ ,  $\lambda_{NM}$ ,  $\theta_{SH}$  y  $t_{NM}$  no cambian dado que en todos los casos se utilizó Ta del mismo espesor, una posibilidad para explicar el aumento de la respuesta del SMR es un incremento en la  $G_{\uparrow\downarrow}$  en la muestra más gruesa. Este incremento podría deberse a los cambios en las tensiones y configuración electrónica en la superficie de la capa más gruesa del CMO. Para demostrar esto sería necesario realizar mediciones adicionales variando el espesor del Ta para poder ajustar los diversos parámetros de la ecuación 7.3 y encontrar un valor estimado para  $G_r$  [71].

El desplazamiento lateral  $\phi = (27\pm 3)^\circ$  de la  $\text{MR}_{smr}$  % puede atribuirse a una alineación no ideal entre la muestra y el campo o una deriva térmica sistemática. Considerando que la variación observada es pequeña, cualquier perturbación puede afectar en gran medida a la medición.

En la Fig. 7.3b se muestra la  $\text{MR}_\gamma$  a partir de la cual se estimaron la amplitud de  $\text{MR}_\gamma$  % =  $(0,110\pm 0,003)$  y el  $\phi = (-24\pm 1)^\circ$ . Si bien el desfase calculado es similar al obtenido para la muestra  $\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$ , la amplitud de la  $\text{MR}_\gamma$  % es un 55 % mayor para la muestra  $\text{CMO}_{30}/\text{Ta}_5$ . Esta variación de la amplitud  $\text{MR}_\gamma$  % podría tener su origen en un aumento de la señal AMR del CMO u otros efectos. Es necesario realizar más caracterizaciones para determinar con precisión el origen. Pero es razonable considerar que el aumento de la amplitud  $\text{MR}_\gamma$  % y de la  $\text{MR}_{smr}$  % estén relacionados y por lo tanto el incremento de la amplitud  $\text{MR}_\gamma$  % se deba a cambios en la capa de CMO.

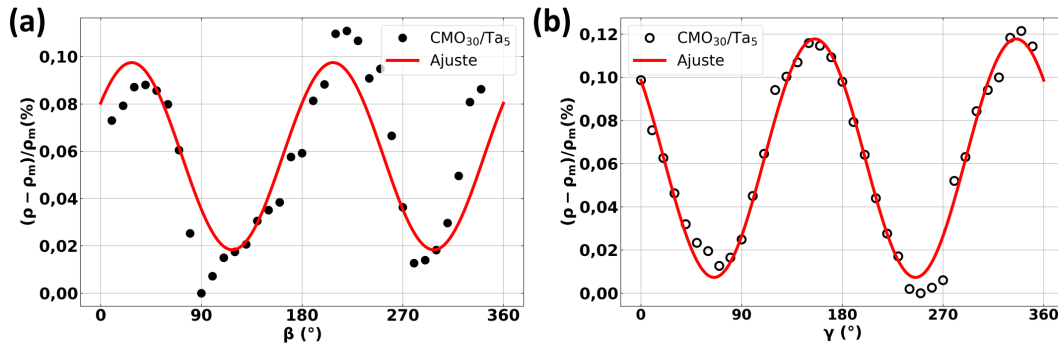


Figura 7.3: Magnetorresistencia en función de la variación del ángulo (a)  $\beta$  (plano  $yz$ ) y (b)  $\gamma$  (plano  $xz$ ) medido a una temperatura de 40 K con un campo magnético de 1,1 T para la muestra  $\text{CMO}_{30}/\text{Ta}_5$ . Las curvas continua representan ajustes realizados mediante la ecuación 7.2.

## 7.2. Heteroestructura multiferroica

La utilización de la SMR como estrategia para medir de manera indirecta el acoplamiento magnetoeléctrico y magnetoelástico es una idea novedosa. Esta estrategia tiene el potencial de permitir estudiar cambios en las propiedades magnéticas de sistemas en las cuales las técnicas tradicionales, que utilizan magnetómetros o diversas microscopías, no pueden medir con facilidad. La caracterización de la muestra  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$  se realizó en tres etapas. En primer lugar se analizó la dependencia angular de la MR en los ángulos  $\beta$  y  $\gamma$  en el estado virgen de la muestra, es decir, sin polarización previa. Luego se repitió la caracterización polarizando previamente al BTO aplicando una serie de pulsos triangulares sobre el electrodo de Ta de +9V y -9V. Estos pulsos polarizan al BTO en dos direcciones distintas denominadas  $P^-$  y  $P^+$ , las cuales la polarización  $P$  apunta en  $Z^-$  y  $Z^+$  respectivamente (ver Fig. 7.1). Las medidas de magnetorresistencia se realizan en condición de polarización de remanencia ( $P_r$ ). Es importante remarcar que el término muestra virgen no quiere decir que no haya una polarización en el BTO. Durante el depósito del BTO es posible que el mismo se polarice en una dirección determinada dependiendo del sustrato y las condiciones de crecimiento [112]. Por lo tanto, el BTO puede tener una  $P_r$  aún en el estado virgen.

### 7.2.1. Muestra virgen

Al estudiar la respuesta de la MR de la muestra  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$  a la variación angular en el plano  $yz$  (ángulo  $\beta$ ) (ver Fig. 7.4a) se obtuvo un valor de  $\text{MR}_{smr} \% = (0,063 \pm 0,004)$  y un desfase  $\phi = (83 \pm 2)^\circ$  a partir del ajuste utilizando la ec. 7.2. El desfase calculado es prácticamente de  $90^\circ$  en comparación con las

$MR_{smr}$  % obtenidas para las bicapas  $CMO_3/Ta_5$  y  $CMO_{30}/Ta_5$ . Este corrimiento de la curva en  $90^\circ$  puede ser explicado en el marco de la SMR como la interacción entre un NM y un antiferromagneto aislante (AFI) [107, 108]. En la SMR tradicional entre un NM y ferromagneto aislante (FMI) la fase de la dependencia angular de la resistividad se produce al modificar la dirección del parámetro de orden magnético respecto de la polarización de espín  $\sigma$ . Para un FMI el parámetro de orden es la magnetización ( $\mathbf{m}$ ). Esta interacción da como resultado un aumento de resistencia al orientar la  $\mathbf{m}$  de manera perpendicular a  $\sigma$  (ver Fig. 7.5a) y una reducción al orientarlas de manera paralela (ver Fig. 7.5c). En el caso de un AFI el parámetro de orden es el vector de Néel ( $\mathbf{l}$ ) que para un sistema conformado por un monodominio antiferromagnético está definido como  $\mathbf{l} = \mathbf{m}_1 - \mathbf{m}_2$  donde  $\mathbf{m}_1$  y  $\mathbf{m}_2$  son los vectores de dirección de la magnetización de cada sub-estructura del antiferromagneto [107]. Al aplicar un campo magnético el vector  $\mathbf{l}$  se orienta de manera perpendicular al vector  $\mathbf{m}$  para minimizar energía asumiendo que el campo no es lo suficientemente intenso para saturar la muestra. Esta diferencia en el comportamiento del vector  $\mathbf{l}$  con respecto al vector  $\mathbf{m}$  genera un desfase de  $90^\circ$  en la modulación de la resistividad (ver Fig. 7.5 b y d). En las Fig. 7.5 e y f se muestra un esquema de la respuesta esperada para un FMI y AFI respectivamente al medir la SMR.

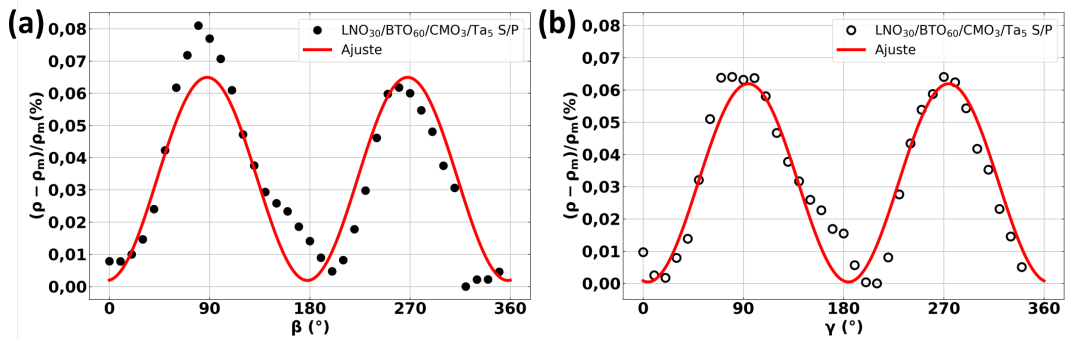


Figura 7.4: Magnetorresistencia en función de la variación del ángulo (a)  $\beta$  (plano  $yz$ ) y (b)  $\gamma$  (plano  $xz$ ) medido a T 40 K con un campo magnético de 1,1 T para la muestra  $LNO_{30}/BTO_{60}/CMO_3/Ta_5$  virgen. Las curvas rojas representan ajustes realizados mediante la ecuación 7.2.

Considerando el comportamiento de SMR al tener una interfaz NM/AFI y que se han observado cambios considerables en la respuesta magnética del CMO al tensionar el material o cambiar el dopaje mediante vacancias de oxígeno, es posible que la muestra  $LNO_{30}/BTO_{60}/CMO_3/Ta_5$  tenga un orden magnético distinto al de las muestras  $CMO_3/Ta_5$  y  $CMO_{30}/Ta_5$ . Los resultados obtenidos son consistentes con una contribución mayoritaria del orden antiferromagnético sobre el orden ferromagnético dado el desfase de aproximadamente  $90^\circ$ . Este cambio en el orden

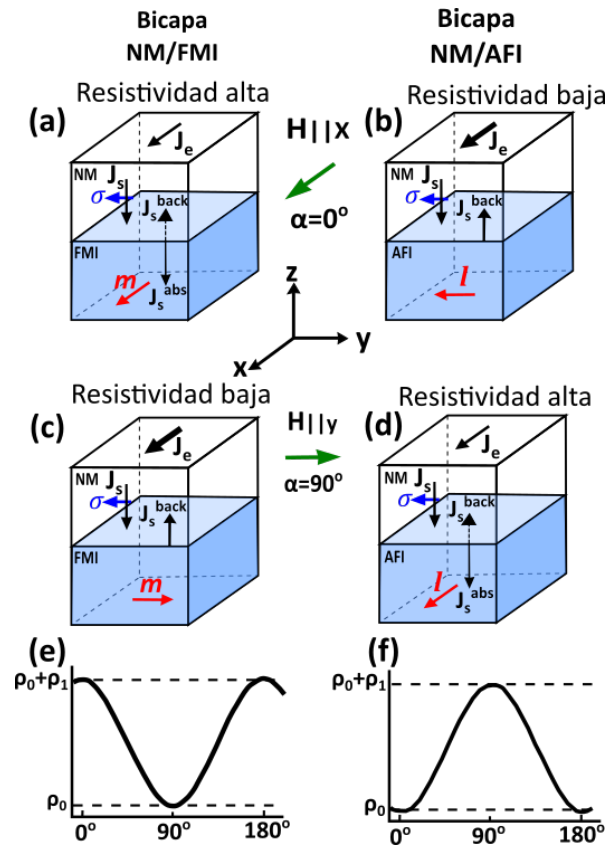


Figura 7.5: Comportamiento de la SMR para un sistema para un NM/FMI (esquemas (a) y (c)) y un NM/AFI (esquemas (b) y (d)) donde  $J_e$ ,  $J_s$ ,  $J_s^{back}$ ,  $J_s^{abs}$  y  $\sigma$  representan la corriente eléctrica, la corriente de espín, la corriente de espín reflejada, la corriente de espín transmitida y la polarización de espín respectivamente. Dependencia angular de la resistividad en función del ángulo entre el parámetro de orden y la polarización de espín para un (e) NM/FMI y (f) NM/AFI [107].

magnético puede deberse a que el CMO es depositado sobre la capa de BTO lo que genera un campo de tensiones distinto al del STO. Si bien los resultados de rayos X (ver Fig. 6.6) muestran que el parámetro de red del CMO crecido sobre BTO sería similar al calculado para el STO para una capa de CMO de 30 nm, es posible que cerca de la interfaz CMO/BTO haya una distorsión considerable de la estructura junto con cambios en la estequiometría del CMO. Otra posibilidad es que la  $P_r$  del BTO virgen sea lo suficientemente intensa para afectar las propiedades magnéticas del CMO y cambiar el orden magnético de dicha capa.

Al analizar la dependencia de MR al realizar el barrido angular en  $\gamma$  también se observa una clara diferencia con el resultado obtenido para las muestras CMO<sub>3</sub>/Ta<sub>5</sub> y CMO<sub>30</sub>/Ta<sub>5</sub>. La curva obtenida tiene una amplitud de  $MR_\gamma \% = (0,0614 \pm 0,003)$  y un desfase  $\phi = (-85 \pm 2)^\circ$ . La  $MR_\gamma \%$  obtenida para la heteroestructura multiferroica tiene un desfase de  $90^\circ$  en comparación con las bicapas CMO<sub>3</sub>/Ta<sub>5</sub> y CMO<sub>30</sub>/Ta<sub>5</sub>. Esta discrepancia podría atribuirse al efecto de la  $P_r$  sobre las propiedades físicas del CMO considerando que también se ve afectada la dependencia angular de la SMR. Sin embargo es necesario realizar más caracterizaciones para tener un panorama más claro sobre el origen de este desfase.

### 7.2.2. Muestra polarizada ( $P^-$ y $P^+$ )

#### Polarización: $P^+$

Se aprecia una diferencia considerable en el comportamiento de MR al polarizar el sistema en la dirección  $P^+$  ( $z+$  ver Fig.7.1). Este cambio se nota particularmente en el comportamiento de la MR al variar el ángulo  $\beta$  (ver Fig. 7.6a). A partir del ajuste utilizando la ec. 7.2 se pudo estimar la amplitud de  $MR_{smr} \% = (0,130 \pm 0,005)$  y el desfase  $\phi = (-10 \pm 1)^\circ$ . La muestra polarizada en dirección  $P^+$  tiene el doble amplitud de  $MR_{smr} \%$  en comparación con la muestra virgen y a su vez tiene una simetría distinta dado que ambas curvas presentan un desfase de  $90^\circ$  entre sí. Este resultado podría interpretarse como un cambio del orden magnético del CMO de AF a FM debido a la polarización del BTO. El origen de este acoplamiento puede ser diverso: migraciones de vacancias de oxígenos por la acumulación de cargas en la superficie, efecto magneto-elástico, acoplamiento magneto-eléctrico entre otros [36]. Al polarizar el BTO es posible modificar las tensiones debido al cambio producido por el efecto piezoeléctrico del BTO. A su vez se acumulan cargas en la interfaz BTO/CMO, lo que puede producir un efecto de dopaje en el CMO cambiando su configuración electrónica. En ambos casos, el efecto resultante sobre el CMO podría ser un cambio del orden magnético.

También se producen cambios en la respuesta del  $MR_\gamma$  (ver Fig.7.6), la amplitud estimada para la  $MR_\gamma \% = (0,118 \pm 0,006)$  es aproximadamente el doble de la



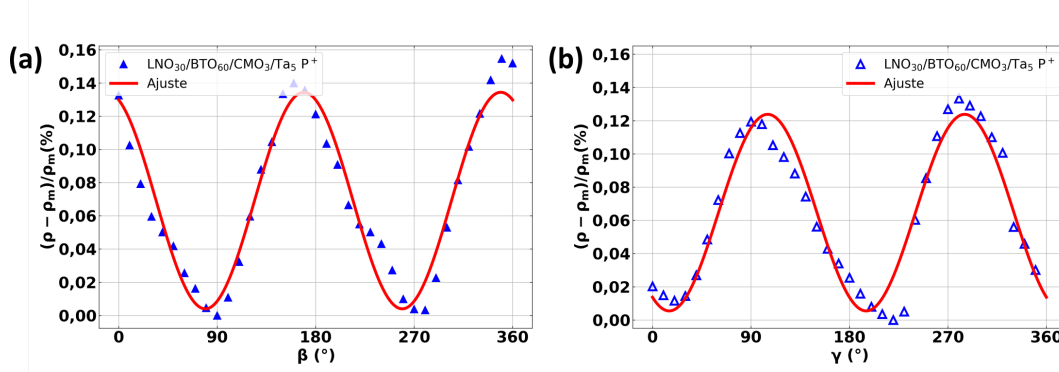


Figura 7.6: Magnetorresistencia en función de la variación del ángulo (a)  $\beta$  (plano  $yz$ ) y (b)  $\gamma$  (plano  $xz$ ) medido a T 40 K con un campo magnético de 1,1 T para la muestra  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$  polarizada en la dirección  $P^+$ . Las curvas continuas representan ajustes realizados mediante la ecuación 7.2.

$\text{MR}_\gamma$  % calculada para la muestra virgen. Sin embargo no se observa un cambio en el desfase tan marcado como para la  $\text{MR}_{smr}$  %. El desfase para la muestra con polarización  $P^+$  se estimó en  $\phi = (-74 \pm 2)^\circ$ , si bien hay una pequeña discrepancia entre los desfases de la muestra virgen y polarizada dicha diferencia puede atribuirse a un error de alineación.

### Polarización: $P^-$

Al estudiar la  $\text{MR}_{smr}$  % luego de polarizar al BTO en la dirección  $P^-$  (dirección Z-) se observa un comportamiento que tiene más similitudes con la muestra virgen que con la muestra con polarización  $P^+$  (ver Fig. 7.7a). A partir del ajuste con la ec. 7.2 se estimó la amplitud de la  $\text{MR}_{smr}$  % =  $(0,040 \pm 0,003)$  y el  $\phi = (66 \pm 3)^\circ$ . La heteroestructura con polarización  $P^-$  presenta una menor amplitud de  $\text{MR}_{smr}$  % en comparación con la muestra virgen, aproximadamente un 36 % menor. Respecto del desfase, si bien no es tan cercano a  $90^\circ$  como en el caso de la heteroestructura virgen, la discrepancia podría atribuirse un error de alineación dado que calculado para esta muestra  $\phi$  es más cercano a  $90^\circ$ .

Al estudiar la  $\text{MR}_\gamma$  % (ver Fig. 7.7b) se estimó una amplitud de  $\text{MR}_\gamma$  % =  $(0,095 \pm 0,008)$  y el desfase  $\phi = (-33 \pm 0,008)^\circ$ . El valor del desfase es apreciablemente distinto del desfase de la muestra en estado virgen  $(-85 \pm 2)^\circ$  estando más próximo a los valores obtenidos para las bicapas  $\text{CMO}_x/\text{Ta}_5$ . También se observa un aumento de la amplitud  $\text{MR}_\gamma$  % para la muestra con polarización  $P^-$ .

### 7.2.3. Comparación

En las Fig. 7.8a y b se comparan los resultados obtenidos para los tres estados, virgen, polarización  $P^+$  y  $P^-$  tanto para la  $\text{MR}_{smr}$  % como para la  $\text{MR}_\gamma$  %. En la Fig. 7.8 se observa con claridad los efectos de la polarización ferroeléctrica sobre la



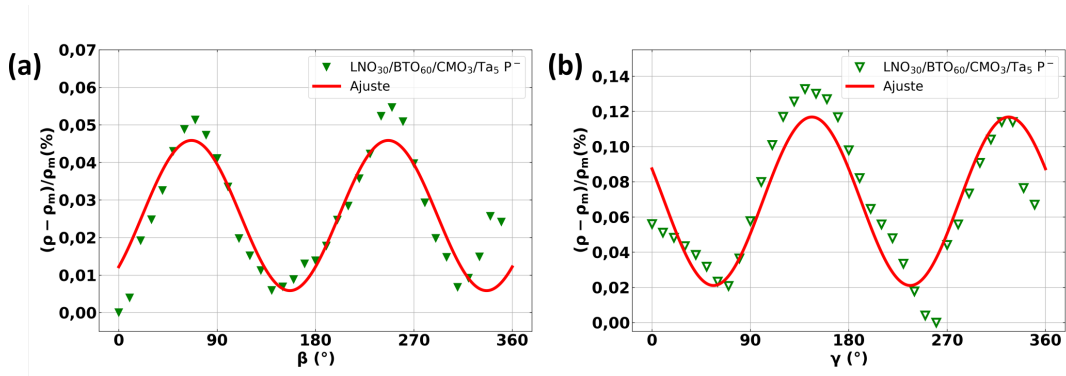


Figura 7.7: Magnetorresistencia en función de la variación del ángulo (a)  $\beta$  (plano  $yz$ ) y (b)  $\gamma$  (plano  $xz$ ) medido a  $T = 40$  K con un campo magnético de 1,1 T para la muestra  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$  polarizada en la dirección  $P^-$ . Las curvas continuas representan ajustes realizados mediante la ecuación 7.2.

dependencia angular de la  $MR_{smr}$  %, donde se destaca el aumento de la amplitud de la  $MR_{smr}$  % y el corrimiento de  $90^\circ$  para la polarización  $P^+$ . En el caso de  $P^-$  el comportamiento es similar al de la muestra virgen.

Respecto a la  $MR_\gamma$  % no se observa un cambio tan abrupto del desfase como para la otra dependencia angular, pero sí hay un cambio en la amplitud  $MR_\gamma$  %, siendo mayor para la muestra polarizada en alguna de las direcciones en comparación con la muestra virgen.

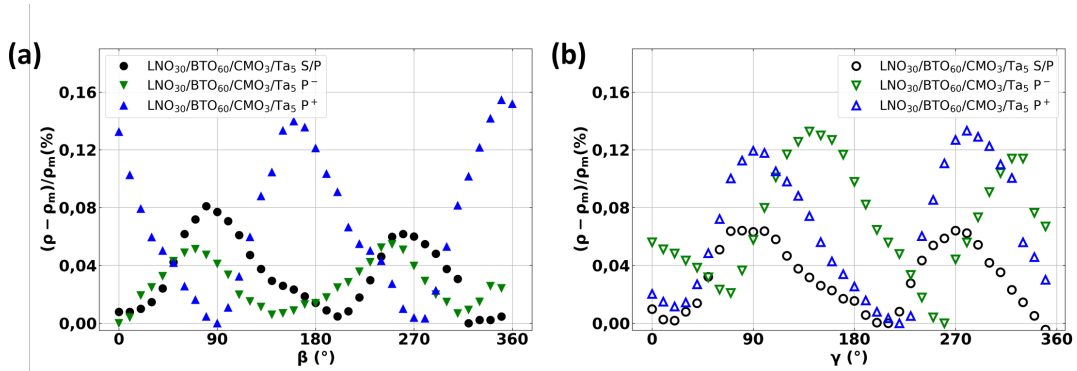


Figura 7.8: Magnetorresistencia en función de la variación del ángulo (a)  $\beta$  (símbolos macizos) y (b)  $\gamma$  (símbolos huecos) medido a  $T = 40$  K con un campo magnético de 1,1 T para la muestra  $\text{LNO}_{30}/\text{BTO}_{60}/\text{CMO}_3/\text{Ta}_5$  virgen (círculos), polarizada  $P^-$  (triángulos orientados hacia abajo) y polarizada  $P^+$  (triángulos orientados hacia arriba).

A partir de estos resultados y los obtenidos para las bicapas  $\text{CMO}_x/\text{Ta}_5$  es posible notar un patrón, los cambios en el comportamiento de la  $MR_{smr}$  % están acoplados con cambios en la  $MR_\gamma$  %. Al observar un aumento de la MR al realizar un barrido angular en general también se mide comportamiento similar en la MR variando el otro ángulo. Estos cambios en simultáneo podrían tener su origen en la modificación del orden magnético del CMO ya sea al cambiar el espesor de dicha

capa o al modificar las condiciones en la interfaz BTO/CMO.

### 7.3. Conclusiones

Este capítulo tenía dos objetivos, estudiar la SMR en capas delgadas de CMO/Ta de tal manera de complementar los resultados obtenidos en las caracterizaciones magnéticas previas. En segundo lugar analizar la posibilidad de utilizar la SMR como estrategia para comprender los efectos del acoplamiento magnetoeléctrico y magnetoelástico en heteroestructuras multiferroicas BTO/CMO. Considerando los resultados obtenidos se puede considerar ambos objetivos cumplidos. Es importante destacar que según la búsqueda bibliográfica realizada, esta es la primera vez que se estudia el acoplamiento magnetoeléctrico y magnetoelástico en heteroestructuras de óxidos tipo perovskita utilizando la SMR. Si bien hay trabajos realizados sobre LaSrMnO<sub>3</sub>/BTO [113] en donde se demuestra que es posible modificar la estructura magnética mediante las tensiones inducidas por el BTO, en muchos de esos trabajos se utilizan sustratos de BTO por lo que la comparación no es del todo directa.

Respecto del estudio de la SMR en películas delgadas de CMO, la dependencia angular de la  $MR_{smr}$  % es la esperable para una interfaz NM/FMI, lo que indicaría que el CMO presenta un orden mayoritariamente ferromagnético. Este comportamiento respalda los resultados descritos en el capítulo 4 y 5 en donde se describió el incremento de la señal magnética en el CMO debido al aumento de la proporción de Mn<sup>3+</sup> respecto del Mn<sup>4+</sup>.

En el caso de las heteroestructuras multiferroicas fue posible observar un cambio considerable entre los diferentes estados: muestra virgen, P<sup>+</sup> y P<sup>-</sup>. El cambio más notorio fue el desfase de 90° entre la  $MR_{smr}$  % del estado P<sup>+</sup> y el resto de estados de la heteroestructura. Un cambio similar en la simetría de la  $MR_{smr}$  % ha sido reportado en multicapas Pt/NiO/YIG [108], donde se alterna entre la contribución del orden AFI del NiO y la FMI del YIG. Dicho cambio se refleja en un desfase similar de la  $MR_{smr}$  % al observado en la muestra LNO<sub>30</sub>/BTO<sub>60</sub>/CMO<sub>3</sub>/Ta<sub>5</sub>. Al considerar el resultado reportado por Hou y colaboradores [108], una posible explicación para el comportamiento observado es la modificación del orden magnético del CMO en función de la polarización de ferroeléctrica. Si bien todavía es necesario continuar con la caracterización para poder dilucidar el mecanismo de acoplamiento entre el CMO/BTO, los resultados obtenidos apuntan a que la estrategia de utilizar la SMR para analizar el acoplamiento magnetoeléctrico en multiferroicos artificiales es viable y puede otorgar valiosa información.

# Capítulo 8

## Conclusiones generales

Esta tesis se ha desarrollado siguiendo dos objetivos ambos basados en el estudio de los óxidos complejos. En primer lugar se estudió los efectos de las tensiones inducidas por el sustrato en películas delgadas de CMO. En segundo lugar se analizó el acoplamiento magnetoeléctrico en heteroestructuras multiferroicas. Para cumplir con ambos objetivos fue necesario realizar un estudio minucioso de la estructura cristalina en conjunto con un análisis detallado de las propiedades magnéticas y eléctricas mediante numerosas técnicas experimentales.

Se analizó en detalle los efectos de las tensiones inducidas por el sobre películas delgadas de CMO. A partir del estudio de la estructura cristalina mediante diferentes técnicas de rayos X y microscopía electrónica se observó un comportamiento sumamente interesante del CMO. En las regiones más cercanas a la interfaz la estructura se deforma de manera considerable en comparación con el CMO masivo. Las características de esta zona tensionada dependen fuertemente del tipo de sustrato utilizado pero en ambos casos se produce una expansión de la estructura cristalina. En las muestras crecidas sobre STO se observa una relajación progresiva de la estructura cristalina al alejarse de la región tensionada, mientras que para las muestras crecidas sobre LAO la deformación de la estructura se mantiene a lo largo de todo el espesor de la película. En conjunto con las deformaciones, el estado de oxidación del Mn también presenta una dependencia apreciable con el espesor de la película de CMO. Mediciones de EELS y XAS realizadas sobre muestras de diferentes espesores demostraron que hay una mayor concentración de  $\text{Mn}^{3+}$  en las regiones más próximas de la interfaz. Al estudiar muestras de mayor espesor la proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  se reduce aumentando la concentración de  $\text{Mn}^{4+}$ . Al tener una valencia mixta de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  es posible tener la interacción ferromagnética de doble intercambio que puede contribuir a aumentar la magnetización de las películas de CMO. Las mediciones de SQUID y de MR confirman el incremento de la señal magnética. La magnetización de las muestras es considerablemente mayor que la magnetización del CMO bulk y se observa una disminución de la

magnetización al aumentar el espesor de las películas. Esta dependencia puede ser explicada con la disminución de las vacancias de oxígeno y de las deformaciones de la estructura al aumentar el espesor de la película de CMO. Esta disminución provoca que la proporción de  $\text{Mn}^{3+}$  también se reduzca, lo que minimiza contribución de la interacción de doble intercambio. En el caso de la MR, se destaca que es posible medir una señal apreciable aún por encima de la temperatura de orden magnético del CMO bulk. Este comportamiento también puede ser explicado por la contribución ferromagnética de doble intercambio.

A partir de los resultados obtenidos para el CMO resulta claro que tanto las deformaciones de la estructura cristalina como las vacancias de oxígeno tienen un rol fundamental a la hora de modificar las propiedades magnéticas y eléctricas. Para lograr avanzar más con el entendimiento del origen del incremento de la magnetización es necesario continuar con el estudio de las películas delgadas utilizando otras técnicas. Mediciones de dicroísmo magnético circular o reflectometría de neutrones polarizados puede ayudar a comprender mejor el perfil de magnetización en función del espesor de la muestra.

Se estudiaron en detalle diversas propiedades de heteroestructuras multiferroicas de BTO/CMO. En dichas muestras se analizó la estructura cristalina de cada una de las capas y fue posible optimizar el crecimiento para obtener heteroestructuras de gran calidad. Se hizo especial énfasis en el estudio de las propiedades ferroeléctricas del BTO. Dicho estudio permitió comprobar que las muestras presentan una buena respuesta ferroeléctrica, lo cual era crucial para poder estudiar el acoplamiento magnetoeléctrico.

Para profundizar el estudio de las propiedades magnéticas en películas delgadas de CMO y poder caracterizar el acoplamiento magnetoeléctrico en heteroestructura de BTO/CMO se utilizó la SMR para detectar de manera indirecta cambios en las propiedades magnéticas del CMO. Esta estrategia es novedosa y según la búsqueda bibliográfica realizada es la primera vez que se utiliza este enfoque para estudiar el acoplamiento magnetoeléctrico en heteroestructuras multiferroicas de óxidos de tipo perovskita. A partir de la caracterización realizada se observaron cambios notorios en el comportamiento angular de la magnetorresistencia de la heteroestructura al cambiar el estado de polarización del BTO. Estos cambios podrían ser explicados por un cambio en el orden magnético del CMO inducido por la interacción en la interfaz BTO/CMO. El mecanismo del acoplamiento en dicha interfaz no es del todo claro y puede tener su origen tanto en las tensiones mediante el acoplamiento magneto-elástico, en el movimiento de vacancias de oxígeno, acumulación de cargas en la superficie por la polarización del BTO, entre otros. Si bien es necesario continuar con la investigación para poder dilucidar con precisión el origen del acoplamiento, los resultados obtenidos son muy prometedores e indi-

---

carían la viabilidad de utilizar la SMR para estudiar el efecto magnetoelectrico en heteroestructuras multiferroicas.



# Agradecimientos

Quiero comenzar esta sección de agradecimientos empezando con las instituciones que financiaron e hicieron posible que pueda terminar mi doctorado. En primer al CONICET por darme la beca doctoral, a la UBA, la CNEA, INN y al Laboratorio de Nanoestructuras Magnéticas y Dispositivos por brindarme las instalaciones donde poder desarrollar la mayoría de mis experimentos.

No tengo dudas que este trabajo sólo fue posible gracias al constante apoyo y ayuda de todo el Laboratorio de Nanoestructuras Magnéticas y Dispositivos. Quiero agradecer especialmente a mi directora Laura Steren por haber guiado y formado durante tanto años. Por siempre pensar nuevas ideas, ayudarme cuando los experimentos no funcionaban de la manera esperada, por todas las posibilidades de viajar y asistir a congresos alrededor del mundo y por sobre todo valorar mi esfuerzo y trabajo. Mis compañeros del grupo también merecen una mención especial. Santiago me enseñó muchas de las técnicas que fueron esenciales para poder realizar mi doctorado, cómo el crecimiento por PLD o el trabajo en sala limpia, y el efectivo pero no menos controvertido método Carreira. A Augusto, Agostina, Lara y Aneely por ayudarme en mis experimentos, proponerme ideas o simplemente estar ahí en los momentos duros de la tesis.

Quiero agradecer a todas las personas que me ayudaron a realizar todas las mediciones y caracterizaciones fundamentales para realizar este trabajo. A Diego Rubi por su esfuerzo constante para mantener funcionando el equipo PLD. A Daniel Vega por las mediciones de rayos X. A el personal del grupo de MEMS del CAC por la ayuda, capacitación y buena onda. Al equipo de Ana María Llois, Andrea Barral y Solange Di Napoli por los cálculos teóricos y la ayuda para comprender los resultados experimentales. A Myriam Aguirre del Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón por las mediciones de HRSTEM las cuales fueron fundamentales para comprender el comportamiento de las muestras y por recibirme en su laboratorio. A Josep Fontcuberta que me recibió en su laboratorio para capacitarme en la caracterización de películas delgadas ferroeléctricas. A Francisco Rivadulla del Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares por recibirme en la etapa final de mi doctorado y permitirme realizar las mediciones de efecto Hall en su grupo. A José Santiso del Instituto Catalán de

Nanociencia y Nanotecnología por recibirme en su grupo y por las mediciones del mapa del espacio recíproco las cuales fueron sumamente útiles.

También quiero agradecer a los proyectos SPICOLOST y ULTIMATE, gracias a los cuales tuve la oportunidad de conocer y trabajar en varios laboratorios de España y Francia.

Quiero agradecer a todos las maravillosas personas que conocí durante mis años de doctorado. A todo el grupo de los almuerzos, cafés y salidas al Ombú para celebrar las devaluaciones, Augusto, Agostina, Sebas, Kevin, Ivan, Pablo, Fer, Lara, Bernardo y Fabiana. A los chicos del CIQUS Marce, Yoli, Eugenia, Noa, Gus, Carlos, Álvaro, Rafa y Lidia por haberme integrado t n rápido al grupo y ayudarme con la adaptación a España.

A toda mi familia y por sobre todo a mis papás por su apoyo incondicional, por preguntarme por mi investigación aunque no entiendan, por preocuparse siempre por mí y haberme dado la posibilidad de poder estudiar y hacerme la persona que soy ahora.

Por último a la persona más importante de mi vida Victoria. Sin el ayuda y el amor de ella esta etapa hubiera sido mucho más dura. Gracias a su constante apoyo desde el CBC pude esforzarme sabiendo que siempre tenía alguien al lado mío para darme fuerzas para seguir adelante.



# Bibliografía

- [1] F. Giustino *et al.*, “The 2021 quantum materials roadmap,” *Journal of Physics: Materials*, vol. 3, no. 4, p. 042006, oct 2020.
- [2] S. Manipatruni *et al.*, “Scalable energy-efficient magnetoelectric spin–orbit logic,” *Nature*, vol. 565, pp. 35–42, oct 2019.
- [3] P. Zubko *et al.*, “Interface physics in complex oxide heterostructures,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 2, no. 1, pp. 141–165, 2011.
- [4] M. G. Blamire *et al.*, “The materials science of functional oxide thin films,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 38-39, pp. 3827–3839, 2009.
- [5] T. Ishihara, *Structure and Properties of Perovskite Oxides*. Springer US, 2009, pp. 1–16.
- [6] H.-U. Habermeier, “Thin films of perovskite-type complex oxides,” *Materials Today*, vol. 10, no. 10, pp. 34–43, 2007.
- [7] V. M. Goldschmidt, “Die gesetze der krystallochemie,” *Naturwissenschaften*, vol. 14, pp. 477 – 485, 1926.
- [8] M. Kubicek, A. H. Bork, and J. L. M. Rupp, “Perovskite oxides – a review on a versatile material class for solar-to-fuel conversion processes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, pp. 11 983–12 000, 2017.
- [9] N. Ramadass, “ABO<sub>3</sub>-type oxides—their structure and properties—a bird’s eye view,” *Materials Science and Engineering*, vol. 36, no. 2, pp. 231–239, 1978.
- [10] S. Jiang *et al.*, “A new class of high-entropy perovskite oxides,” *Scripta Materialia*, vol. 142, pp. 116–120, 2018.
- [11] S. Jin *et al.*, “Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films,” *Science*, vol. 264, no. 5157, pp. 413–415, 1994.

- [12] P. K. Siwach, H. K. Singh, and O. N. Srivastava, “Low field magnetotransport in manganites,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 27, p. 273201, jun 2008.
- [13] A.-M. Haghiri-Gosnet and J.-P. Renard, “CMR manganites: physics, thin films and devices,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 8, pp. R127–R150, apr 2003.
- [14] J. B. MacChesney *et al.*, “Magnetic study of the manganate phases:  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ ,” *Phys. Rev.*, vol. 164, pp. 779–785, Dec 1967.
- [15] Z. Zeng, M. Greenblatt, and M. Croft, “Large magnetoresistance in antiferromagnetic  $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 8784–8788, Apr 1999.
- [16] Q. Zhou and B. J. Kennedy, “Thermal expansion and structure of orthorhombic  $\text{CaMnO}_3$ ,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, no. 7, pp. 1595–1598, 2006.
- [17] D. Yi *et al.*, “Engineering magnetism at functional oxides interfaces: manganites and beyond,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, no. 44, p. 443004, oct 2017.
- [18] S.-W. Cheong and H. Hwang, *Colossal Magnetoresistance Oxides*. CRC Press, 2000, ch. 7 - Ferromagnetism versus charge/orbital ordering in mixed-valent manganites.
- [19] K. Dörr, “Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 7, pp. R125–R150, mar 2006.
- [20] J. B. Goodenough, “Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites  $[\text{La}, M(\text{II})]\text{MnO}_3$ ,” *Phys. Rev.*, vol. 100, pp. 564–573, Oct 1955.
- [21] J. Kanamori, “Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 10, no. 2, pp. 87–98, 1959.
- [22] E. Bousquet and N. Spaldin, “Induced magnetoelectric response in  $Pnma$  perovskites,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 197603, Nov 2011.
- [23] L. Vistoli *et al.*, “Giant topological hall effect in correlated oxide thin films,” *Nature Phys.*, vol. 15, p. 67, 2019.

- [24] C. Zener, “Interaction between the  $d$ -shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure,” *Phys. Rev.*, vol. 82, pp. 403–405, May 1951.
- [25] C. Chiorescu, J. J. Neumeier, and J. L. Cohn, “Magnetic inhomogeneity and magnetotransport in electron-doped  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,10$ ),” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 014406, Jan 2006.
- [26] J. D. Fuhr *et al.*, “Anisotropic magnetoresistance in manganites: experiment and theory,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 14, p. 146001, mar 2010.
- [27] I. Campbell and A. Fert, “Chapter 9 transport properties of ferromagnets,” in *Handbook of Ferromagnetic Materials*. Elsevier, 1982, vol. 3, pp. 747–804.
- [28] M. Acosta *et al.*, “Batio3-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives,” *Applied Physics Reviews*, vol. 4, no. 4, p. 041305, 2017.
- [29] M. Lines and A. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, 1977.
- [30] N. Nuraje and K. Su, “Perovskite ferroelectric nanomaterials,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 8752–8780, 2013.
- [31] A. von Hippel, “Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 22, pp. 221–237, Jul 1950.
- [32] H. Kay and P. Vousden, “Xcv. symmetry changes in barium titanate at low temperatures and their relation to its ferroelectric properties,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 40, no. 309, pp. 1019–1040, 1949.
- [33] H. H. Wieder, “Electrical behavior of barium titanatge single crystals at low temperatures,” *Phys. Rev.*, vol. 99, pp. 1161–1165, Aug 1955.
- [34] L. Martin, Y.-H. Chu, and R. Ramesh, “Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 68, no. 4, pp. 89–133, 2010.
- [35] R. K. Zheng *et al.*, “Effects of substrate-induced strain on transport properties of  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  and  $\text{CaMnO}_3$  thin films using ferroelectric poling and converse piezoelectric effect,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 104427, Mar 2010.

- [36] J.-M. Hu, L.-Q. Chen, and C.-W. Nan, “Multiferroic heterostructures integrating ferroelectric and magnetic materials,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 1, pp. 15–39, 2016.
- [37] A. Bhattacharya and S. J. May, “Magnetic oxide heterostructures,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 44, no. 1, pp. 65–90, 2014.
- [38] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, “A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface,” *Nature*, vol. 427, pp. 423–426, 2004.
- [39] C. He *et al.*, “Interfacial ferromagnetism and exchange bias in CaRuO<sub>3</sub>/CaMnO<sub>3</sub> superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 197202, Nov 2012.
- [40] X. Hong *et al.*, “Ferroelectric-field-induced tuning of magnetism in the colossal magnetoresistive oxide La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 134415, Oct 2003.
- [41] A. S. Dhoot *et al.*, “Large electric field effect in electrolyte-gated manganites,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 136402, Mar 2009.
- [42] M. Izumi *et al.*, “Perovskite superlattices as tailored materials of correlated electrons,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 84, no. 1, pp. 53–57, 2001.
- [43] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, 1994.
- [44] S. Achary, O. Jayakumar, and A. Tyagi, “4 - multiferroic materials,” in *Functional Materials*, S. Banerjee and A. Tyagi, Eds. London: Elsevier, 2012, pp. 155–191.
- [45] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, pp. 759–765, 2006.
- [46] J. Ma *et al.*, “Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 9, pp. 1062–1087, 2011.
- [47] W. D. Ratcliff and J. W. Lynn, “Chapter 5 - multiferroics,” in *Neutron Scattering - Magnetic and Quantum Phenomena*, ser. Experimental Methods in the Physical Sciences, F. Fernandez-Alonso and D. L. Price, Eds. Academic Press, 2015, vol. 48, pp. 291–338.

- [48] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 24, pp. 2463–2485, 2009.
- [49] D. Sando, A. Barthélémy, and M. Bibes, “BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films and devices: past, present and future,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 26, no. 47, p. 473201, oct 2014.
- [50] M. Tokunaga, M. Azuma, and Y. Shimakawa, “High-field study of strong magnetoelectric coupling in single-domain crystals of bifeo<sub>3</sub>,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 79, no. 6, p. 064713, 2010.
- [51] A. G. Khachaturian, *Theory of structural transformations in solids*. Dover Publications, 1983.
- [52] T. Ikeda, *Fundamentals of Piezoelectricity*, ser. Oxford science publications. Oxford University Press, 1996.
- [53] T. X. Nan *et al.*, “Voltage impulse induced bistable magnetization switching in multiferroic heterostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 13, p. 132409, 2012.
- [54] F. Matsukura, Y. Tokura, and H. Ohno, “Control of magnetism by electric fields,” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, pp. 209–220, 2015.
- [55] S. Zhang, “Spin-dependent surface screening in ferromagnets and magnetic tunnel junctions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 640–643, Jul 1999.
- [56] C.-G. Duan, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, “Predicted magnetoelectric effect in Fe/BaTiO<sub>3</sub> multilayers: Ferroelectric control of magnetism,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 047201, Jul 2006.
- [57] M. Julliere, “Tunneling between ferromagnetic films,” *Physics Letters A*, vol. 54, no. 3, pp. 225–226, 1975.
- [58] V. Garcia *et al.*, “Ferroelectric control of spin polarization,” *Science*, vol. 327, no. 5969, pp. 1106–1110, 2010.
- [59] C. A. F. Vaz *et al.*, “Origin of the Magnetoelectric Coupling Effect in Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>/La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> Multiferroic Heterostructures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 127202, Mar 2010.
- [60] J. D. Burton and E. Y. Tsymbal, “Prediction of electrically induced magnetic reconstruction at the manganite/ferroelectric interface,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 174406, Nov 2009.

- [61] S. Bader and S. Parkin, “Spintronics,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 1, no. 1, pp. 71–88, 2010.
- [62] A. Hirohata *et al.*, “Review on spintronics: Principles and device applications,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 509, p. 166711, 2020.
- [63] M. N. Baibich *et al.*, “Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, pp. 2472–2475, Nov 1988.
- [64] G. Binasch *et al.*, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 4828–4830, Mar 1989.
- [65] S. Ikeda *et al.*, “Tunnel magnetoresistance of 604% at 300k by suppression of ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 8, p. 082508, 2008.
- [66] L. Jiang *et al.*, “Large tunnel magnetoresistance of 1056% at room temperature in MgO based double barrier magnetic tunnel junction,” *Applied Physics Express*, vol. 2, p. 083002, jul 2009.
- [67] T. Kawahara *et al.*, “Spin-transfer torque RAM technology: Review and prospect,” *Microelectronics Reliability*, vol. 52, no. 4, pp. 613–627, 2012, advances in non-volatile memory technology.
- [68] A. D. Kent and D. C. Worledge, “A new spin on magnetic memories,” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, no. 3, pp. 187–191, 2015, advances in non-volatile memory technology.
- [69] D. Apalkov, B. Dieny, and J. M. Slaughter, “Magnetoresistive random access memory,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 104, no. 10, pp. 1796–1830, 2016.
- [70] H. Nakayama *et al.*, “Spin hall magnetoresistance induced by a nonequilibrium proximity effect,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 206601, May 2013.
- [71] J. Fontcuberta *et al.*, “On the role of interfaces on spin transport in magnetic insulator/normal metal heterostructures,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 6, no. 15, p. 1900475, 2019.
- [72] I. Markov and S. Stoyanov, “Mechanisms of epitaxial growth,” *Contemporary Physics*, vol. 28, no. 3, pp. 267–320, 1987.

- [73] J. Schou, “Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film,” *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 10, pp. 5191–5198, 2009.
- [74] D. Chrisey and G. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley, 1994.
- [75] R. Eason, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. Wiley, 2007.
- [76] B. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, ser. Addison-Wesley series in metallurgy and materials. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- [77] P. F. Fewster, *Reciprocal Space Mapping*. Boston, MA: Springer US, 1996, pp. 269–288.
- [78] M. Björck and G. Andersson, “GenX: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 40, no. 6, pp. 1174–1178, Dec 2007.
- [79] Artur Glavic. (2020) GenX. <https://aglavic.github.io/genx/>.
- [80] J. Stöhr and H. C. Siegmann, *Interactions of Polarized Photons with Matter*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 351–429.
- [81] H. Schmid and W. Mader, “Oxidation states of Mn and Fe in various compound oxide systems,” *Micron*, vol. 37, no. 5, pp. 426–432, 2006, proceedings of the International Workshop on Enhanced Data Generated with Electrons (EDGE).
- [82] P. Eaton and P. West, *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [83] B. Fultz and J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007, ch. 1, pp. 59–115.
- [84] M. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, “Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs,” *Ultramicroscopy*, vol. 74, pp. 131–146, 1998.
- [85] S. Hasegawa, *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012, pp. 1–14.

- [86] Agustin Lopez Pedroso. Repositorio de programas de medición <https://github.com/agustin92/Doctorado>.
- [87] I. Fina Martínez, “Ferroelectricity and magnetoelectric coupling in magnetic ferroelectrics and artificial multiferroic heterostructures,” Ph.D. dissertation, Universitat de Barcelona, 2012.
- [88] R. Meyer *et al.*, “Dynamic leakage current compensation in ferroelectric thin-film capacitor structures,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 14, p. 142907, 2005.
- [89] I. Fina *et al.*, “Nonferroelectric contributions to the hysteresis cycles in manganese thin films: A comparative study of measurement techniques,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, p. 074105, 2011.
- [90] Digital Micrograph. <https://www.gatan.com/products/temanalysis/gatan-microscopy-suite-software>.
- [91] F. Hüe *et al.*, “Direct mapping of strain in a strained silicon transistor by high-resolution electron microscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 156602, Apr 2008.
- [92] M. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, “Quantitative measurement of displacement and strain fields from hrem micrographs,” *Ultramicroscopy*, vol. 74, no. 3, pp. 131–146, 1998.
- [93] Geometrical Phase Analysis for DigitalMicrograph. <https://www.hremresearch.com/Eng/plugin/GPAEng.html>.
- [94] T. Suzuki, Y. Nishi, and M. Fujimoto, “Defect structure in homoepitaxial non-stoichiometric strontium titanate thin films,” *Philosophical Magazine A*, vol. 80, no. 3, pp. 621–637, 2000.
- [95] S. Šturm, A. Rečnik, and M. Scheu, C.and Čeh, “Formation of Ruddlesden–Popper faults and polytype phases in SrO-doped SrTiO<sub>3</sub>,” *Journal of Materials Research*, vol. 15, no. 10, pp. 2131–2139, 2000.
- [96] Y. Tokuda *et al.*, “Growth of Ruddlesden–Popper type faults in Sr-excess SrTiO<sub>3</sub> homoepitaxial thin films by pulsed laser deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 17, p. 173109, 2011.
- [97] M. Arredondo *et al.*, “Chemistry of ruddlesden–popper planar faults at a ferroelectric–ferromagnet perovskite interface,” *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 8, p. 084101, 2011.



- [98] R. U. Chandrasena *et al.*, “Strain-engineered oxygen vacancies in CaMnO<sub>3</sub> thin films,” *Nano Letters*, vol. 17, no. 2, pp. 794–799, 2017.
- [99] Y. Liu and X. Ke, “Interfacial magnetism in complex oxide heterostructures probed by neutrons and x-rays,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 37, p. 373003, sep 2015.
- [100] M. Abu-Samak *et al.*, “Electronic structure and energy gaps evaluation of perovskite manganite single crystals using xes and xas spectroscopy,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 250, p. 147084, 2021.
- [101] A. L. Pedroso *et al.*, “Strain-induced magnetic transition in CaMnO<sub>3</sub> ultrathin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 102, p. 085432, Aug 2020.
- [102] D. Imbrenda *et al.*, “Surface- and strain-tuning of the optical dielectric function in epitaxially grown CaMnO<sub>3</sub>,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 8, p. 082902, 2016.
- [103] H. Huhtinen *et al.*, “Critical behavior of magnetoresistance near the metal–insulator transition of La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 238, no. 2, pp. 160–167, 2002.
- [104] L. Steren, M. Sirena, and J. Guimpel, “Substrate influence on the magnetoresistance and magnetic order in La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> films,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 211, no. 1, pp. 28–34, 2000.
- [105] R. Green, “Hall effect measurements in materials characterization,” *White paper*, no. 3111, 2011.
- [106] J. D. Ferguson *et al.*, “Epitaxial oxygen getter for a brownmillerite phase transformation in manganite films,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 10, pp. 1226–1230, 2011.
- [107] J. Fischer *et al.*, “Spin hall magnetoresistance in antiferromagnet/heavy-metal heterostructures,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 014417, Jan 2018.
- [108] D. Hou *et al.*, “Tunable sign change of spin hall magnetoresistance in Pt/NiO/YIG structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, p. 147202, Apr 2017.
- [109] L. Baldrati *et al.*, “Full angular dependence of the spin hall and ordinary magnetoresistance in epitaxial antiferromagnetic NiO(001)/Pt thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 024422, Jul 2018.

- [110] M. Althammer *et al.*, “Quantitative study of the spin hall magnetoresistance in ferromagnetic insulator/normal metal hybrids,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 224401, Jun 2013.
- [111] W. P. Zhou *et al.*, “Electric field manipulation of magnetic and transport properties in SrRuO<sub>3</sub>/Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> heterostructure,” *Scientific Reports*, vol. 4, no. 1, Nov. 2014.
- [112] R. Guo *et al.*, “Tailoring Self-Polarization of BaTiO<sub>3</sub> Thin Films by Interface Engineering and Flexoelectric Effect,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 3, no. 23, p. 1600737, 2016.
- [113] W. Eerenstein *et al.*, “Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures,” *Nature Materials*, vol. 6, no. 5, pp. 348–351, Apr. 2007.