



Sistemas nanoestructurados y propiedades de transporte en capas delgadas de manganita

Luis Alejandro Peña Guédez



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 3.0. Spain License.**



**Institut de Ciència de materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)
Campus de la UAB, E-08193 (Bellaterra)**



Universitat de Barcelona

SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN CAPAS DELGADAS DE MANGANITA

Luís Alejandro Peña Guédez

Programa de doctorado: Doctorat en Nanociència

Directores: Prof. Benjamín Martínez Perea y Dr. Lluís Balcells Argemí

Tutor: Prof. Amílcar Labarta Rodríguez

Barcelona, 2013



**Institut de Ciència de materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)
Campus de la UAB, E-08193 (Bellaterra)**



Universitat de Barcelona

SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS Y PROPIEDADES DE TRANSPORTE EN CAPAS DELGADAS DE MANGANITA

**Memoria presentada para la obtención del grado de Doctor en
Nanociencia por:**

Luís Alejandro Peña Guédez
MSc en Nanociencia y Nanotecnología

Barcelona, 2013

Índice

<i>Resumen</i>	v
<i>Agradecimientos</i>	vii
<i>Lista de figuras</i>	ix
<i>Lista de tablas</i>	xiii
<i>Lista de acrónimos y símbolos</i>	xv
1 Motivación y estructura de la tesis	1
1.1 Motivación	3
1.2 Estructura de la tesis	6
1.3 Referencias	7
2 Conceptos teóricos empleados en esta tesis	9
2.1 Introducción	11
2.2 Autoensamblaje con coloides	12
2.3 Evaporación de una gota sobre un sustrato sólido	13
2.3.1 Efecto de la temperatura del sustrato	14
2.4 Propiedades físicas de las manganitas de valencia mixta	15
2.4.1 Estructura cristalina	15
2.4.2 Estructura electrónica	16
2.4.3 Dopaje en las manganitas	17
2.4.4 Propiedades magnéticas	18
2.4.5 Conducción eléctrica y orden de carga/orbital	18
2.5 Fenómenos magnetoresistivos	20
2.5.1 Magnetoresistencia gigante	20
2.5.2 Magnetoresistencia colosal	21
2.5.3 Magnetoresistencia anisotrópica	21
2.5.4 Magnetoresistencia túnel	22
2.6 Referencias	23
3 Autoorganización de NPs de Co sobre sustratos de interés tecnológico	25
3.1 Introducción	27
3.2 Caracterización de los sustratos	29
3.3 Síntesis y caracterización de las NPs	32
3.3.1 Síntesis y caracterización de las NPs de Au	32
3.3.2 Síntesis y caracterización de las NPs de Co	35
3.4 Autoensamblaje inducido por evaporación del solvente	39
3.4.1 Autoensamblajes obtenidos con NPs de Au	39
3.4.2 Autoensamblajes obtenidos con NPs de Co	40
3.5 Propiedades magnéticas de las estructuras autoensambladas	48
3.6 Conclusiones	49
3.7 Referencias	50

4 Nanoestructuración en óxidos complejos	53
4.1 Introducción	55
4.2 Litografía con haz de electrones	57
4.2.1 Centrifugado y curado del polímero PMMA	58
4.2.2 Diseño de los motivos	59
4.2.3 Exposición al haz de electrones.....	59
4.2.4 Revelado de las muestras expuestas al haz de electrones.....	61
4.3 Búsqueda de las condiciones de exposición óptimas para la litografía	62
4.4 Limpieza del PMMA y procedimiento para su completa eliminación	66
4.4.1 Eliminación de residuos mediante el uso del RIE con oxígeno	66
4.4.2 Eliminación de residuos empleando solventes químicos	67
4.5 Fotolitografía con luz ultravioleta.....	68
4.5.1 Centrifugado y curado de la fotoresina	69
4.5.2 Diseño de los motivos	69
4.5.3 Exposición de la fotoresina	70
4.5.4 Revelado de las muestras expuestas a la luz ultravioleta	70
4.6 Limpieza de la fotoresina y procedimiento para su completa eliminación.....	71
4.7 Decapado químico: una ruta alternativa para la nanoestructuración	71
4.8 Estrategia para fabricar TJs destinadas al estudio de la intercara.....	74
4.9 Conclusiones	76
4.10 Referencias.....	76
5 Efectos de intercara en uniones túnel magnéticas basadas en manganitas	79
5.1 Introducción	81
5.2 Crecimiento epitaxial de las heteroestructuras.....	82
5.3 Espesor de la barrera aislante.....	84
5.4 Magnetismo de las heteroestructuras	85
5.5 Fabricación del electrodo superior de las uniones túnel	86
5.6 Transporte electrónico de las heteroestructuras	86
5.6.1 Calibración de las curvas de transporte electrónico	89
5.6.2 Reproducibilidad de las curvas de transporte electrónico	90
5.6.3 Prueba de que la conducción electrónica es de tipo túnel	91
5.7 Procedimiento empleado para el ajuste de las curvas	91
5.7.1 Peso del error en el área del disco sobre los parámetros del ajuste.....	92
5.7.2 Dispersión de resultados con diferentes TJs.....	93
5.7.3 Relación entre la intercara y la rama de la curva I-V	94
5.7.4 Resultados del ajuste de las curvas I-V	94
5.8 Conclusiones	98
5.9 Referencias.....	99
6 Electroresistencia en capas finas de LSMO	101
6.1 Introducción	103
6.2 Fabricación de nanoestructuras de LSMO	106
6.3 Electroresistencia en capas de LSMO.....	108
6.4 Conclusiones	113
6.5 Referencias.....	114

7 Cambio reversible de resistencia en capas finas de LSMO	117
7.1 Introducción	119
7.2 Fabricación de las muestras y montaje experimental.....	121
7.3 Resultados experimentales.....	123
7.3.1 Influencia del campo magnético sobre el HRS	126
7.3.2 Influencia de la temperatura sobre el HRS.....	127
7.3.3 Influencia del flujo de corriente eléctrica sobre el HRS	129
7.3.4 Influencia del V_{RESET} sobre el HRS.....	130
7.4 Discusión de resultados.....	131
7.5 Conclusiones	135
7.6 Referencias.....	136
A Técnicas experimentales	137
A.1 Introducción	139
A.2 Técnicas para el autoensamblaje de NPs	139
A.2.1 Técnica de recubrimiento mediante centrifugado	140
A.3 Crecimiento de capas finas	141
A.3.1 Pulverización catódica por radiofrecuencia (RF-sputtering).....	141
A.4 Técnicas de caracterización estructural y del espesor	143
A.4.1 Difracción de rayos X (XRD).....	143
A.4.2 Reflectometría de rayos X a ángulo bajo (XRR).....	146
A.5 Técnicas de microscopía	147
A.5.1 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	147
A.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	149
A.5.3 Microscopía electrónica de barrido/análisis químico (SEM/EDAX) ..150	
A.5.4 Microscopía de los electrones emitidos por fotoexcitación (PEEM)....150	
A.6 Caracterización magnética y de transporte electrónico	152
A.6.1 Conteo de todos los electrones emitidos por fotoexcitación (TEY).....152	
A.6.2 Magnetómetro con bobinas superconductoras (SQUID)	152
A.6.3 Sistema de medición de propiedades físicas (PPMS).....	153
A.7 Técnicas de litografía	155
A.7.1 Litografía óptica	155
A.7.2 Litografía con haz de electrones.....	157
A.7.3 Decapado reactivo por iones (RIE)	158
A.7.4 Decapado por vía húmeda	159
A.8 Técnicas complementarias	160
A.8.1 Microsoldadura de punto con ultrasonido	160
A.9 Referencias.....	161
B Lista de artículos y divulgación del trabajo	163
B.1 Lista de artículos	163
B.2 Presentaciones orales.....	163
B.3 Presentaciones de poster.....	163
B.4 Reconocimientos	164

Resumen

En esta memoria se recogen los resultados sobre preparación y caracterización de las propiedades físicas de sistemas magnéticos nanoestructurados. Para la fabricación de las nanoestructuras se han empleado dos estrategias diferentes: la estrategia ascendente (bottom-up), que se basa en el autoensamblaje de componentes nanométricos elementales, en nuestro caso nanopartículas (NPs), y la estrategia descendente (top-down), que fundamentalmente consiste en el empleo de las técnicas de litografía y grabado para definir motivos a escala micrométrica o nanométrica.

Para ambas estrategias, se seleccionaron materiales magnéticos que, debido a sus propiedades físicas, se consideran muy buenos candidatos para futuras aplicaciones tecnológicas. En concreto, para la estrategia ascendente se sintetizaron coloides con NP's de Co por su potencial interés en la fabricación de dispositivos de memorias magnéticas de alta densidad, con los cuales podría superarse el límite actual, que se encuentra alrededor de 1 Terabits/in². Por su parte, para la estrategia descendente se seleccionó la manganita La_{0.66}Sr_{0.33}MO₃ porque gracias a su carácter semimetálico (polarización total de espín) y su elevada temperatura de Curie resulta ser uno de los mejores candidatos para la implementación de dispositivos de espintrónica.

En el primer caso se han utilizado las técnicas de “drop casting” y “spin coating” y los resultados obtenidos en ambos casos demuestran que una baja dispersión de tamaño de las NPs (< 15% de dev. std. respecto al valor promedio) es de capital importancia para conseguir el autoensamblaje de las NPs en áreas grandes. Además, se han optimizado las condiciones experimentales (temperatura, velocidad de evaporación, tipo de solvente, mojabilidad del coloide, etc.) que permiten la formación de sistemas nanoestructurados homogéneos y con orden de largo alcance sobre sustratos de interés tecnológico, en particular sobre silicio.

Respecto a la estrategia descendente, se demuestra que la técnica de grabado aquí propuesta constituye un avance frente a las técnicas tradicionales de ataque mediante métodos físicos que, si bien están perfectamente contrastadas para su uso en semiconductores, en el caso de los óxidos presentan diversos problemas. Su ventaja radica en que con ella se elimina la posibilidad de crear defectos en el material resultante como, por ejemplo: la implantación iónica o la generación de defectos cristalinos, los cuales deterioran las propiedades físicas del material.

También se ha realizado un estudio de los fenómenos de la interfase formada por un óxido complejo como el LSMO y distintos materiales aislantes típicamente usados como barrera en la fabricación de uniones túnel. Para ello se han preparado diferentes bicapas integradas por LSMO y un material aislante: MgO, NdGaO₃, SrTiO₃ y LaAlO₃. El método empleado aquí permite comparar cuantitativamente los resultados de las distintas barreras, sin necesidad de llevar a cabo el proceso completo de fabricación de las uniones túnel, y por tanto, permite conocer de manera experimental cuál de los distintos materiales de barrera proporciona la respuesta óptima.

En esta memoria se aborda también el estudio de los fenómenos de electroresistencia en manganitas. Cuando se estudia la electroresistencia en dispositivos nanométricos sometidos a altas densidades de corriente (superiores a 1×10^5 A/cm²) frecuentemente surge el debate acerca de la importancia del efecto Joule. Con la intención de clarificar el papel del efecto Joule se ha diseñado un sistema que permite tener acceso a la temperatura local de las muestras durante la medición de las curvas características I-V. Nuestros resultados demuestran que el comportamiento fuertemente no lineal de las curvas I-V no puede ser atribuida exclusivamente al efecto Joule. Por otra parte, el aumento progresivo e irreversible

de la resistencia en todo el rango de temperaturas y la disminución de la T_C al inyectar altas densidades corriente, apuntan hacia una progresiva degradación de las muestras debida a la disminución del contenido de oxígeno. Esta hipótesis se confirma por el hecho de que un recocido de las muestras al aire a alta temperatura permite recobrar los valores iniciales de resistencia y T_C .

Finalmente, se ha realizado una investigación detallada del fenómeno de cambio reversible de resistencia en LSMO. La transición reversible entre los estados de alta y baja resistencia se ha inducido mediante la aplicación de un voltaje de bias a través de la punta conductora del AFM, se ha identificado el mecanismo que da lugar a dicho cambio y se ha determinado cual es el material activo en dicho cambio de resistencia.

Agradecimientos

A mis directores Benjamín Martínez y Lluís Balcells por acogerme en el grupo de investigación y darme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo de investigación.

A Victor Puentes por transmitirme todo su conocimiento acerca de la síntesis de nanopartículas por métodos químicos.

A Zorica Konstantinovic, Alberto Pomar, Carlos Martínez-Boubeta, Felip Sandiumenge y José Santiso, por sus aportaciones en la discusión de los resultados y compartir sus conocimientos acerca del fascinante mundo de los óxidos complejos.

A Carmen Ocal por permitirme realizar gran parte de las medidas de microscopía de proximidad dentro de su grupo y, en especial, a Luís Garzón por llevar a cabo gran parte de las medidas.

A Bernat Bozzo por su colaboración en las medidas de magnetotransporte a bajas temperaturas.

A Ángel Pérez por su soporte desde el servicio de microscopía de proximidad del ICMAB-CSIC.

A Judith Oró por su enorme ayuda con las imágenes de microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión y también, durante los procesos de litografía con haz de electrones.

A Edgard León por su colaboración desde la sala blanca del ICMAB-CSIC en los procesos de fotolitografía y las medidas de perfilometría.

A mis compañeros de despacho: Regina Galcerán, Aura Barón, Francisco e Ignasi Fina.

A todo el equipo humano del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) por el ambiente de gran camaradería que cultivan y que resulta clave para el buen desempeño del trabajo.

Al programa predoctoral de formación de personal investigador (FPI) a cargo del Ministerio de Ciencia y Tecnología de España y al proyecto de investigación MAT2006-13572-C02-01 por su soporte financiero.

A Laura, mi esposa, por motivarme y ser tolerante durante aquellos momentos en que me encontraba ausente de manera física o mental. También quisiera hacer extensivo este agradecimiento a su familia, por compartir conmigo tantos buenos momentos.

A mi familia, en especial a mis abuelos, padres y hermanas, por apoyarme en todo momento y hacerme sentir que, a pesar de la distancia, siempre están a mi lado.

Lista de figuras

2.1	Curva del tiempo de vida de una gota en función de la temperatura del sustrato.	22
2.2	Diagrama de fases del $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ en función de la concentración de Sr	22
2.3	Representación de una perovskita con fórmula ABO_3 y estructura cúbica	22
2.4	Representación esquemática de los niveles energéticos del ion Mn	22
2.5	Representación esquemática del mecanismo de DE	22
2.6	Diagrama de bandas correspondiente al $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	22
2.7	Orden de carga y orbital para diferentes dopajes en un cristal de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	22
2.8	Ilustración de los dos canales de conducción en una MTJ	22
3.1	Imagen topográfica de AFM de un sustrato de Si	22
3.2	Diagrama del proceso de síntesis por las NPs de Au	22
3.3	Micrografía de TEM e histograma de tamaño de las NPs de Au	22
3.4	Micrografía de TEM e histograma de tamaño de las NPs de Co	22
3.5	Curvas de ZFC, FC e histéresis de las NPs de Co dispersas	22
3.6	Imágenes de SEM del autoensamblaje de NPs de Au	22
3.7	Imágenes de SEM del autoensamblaje de NPs de Co obtenido con <i>drop casting</i>	22
3.8	Imágenes de SEM del autoensamblaje de NPs de Co obtenido con <i>spin coating</i>	22
3.9	Imágenes de SEM de una capa homogénea autoensamblada de NPs de Co	22
3.10	Imagen de SEM de una capa con orden de largo alcance de NPs de Co	22
3.11	Función de correlación de una zona con NPs de Co autoensambladas	22
3.12	Comparación de las curvas de histéresis en función del grado de orden	22
4.1	Resultado de la litografía de electrones en función del voltaje de aceleración	63
4.2	Resultado de la litografía de electrones @5kV y $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	64
4.3	Resultado de la litografía de electrones @5kV y $94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	64
4.4	Resultado de la litografía de electrones @20kV y $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	65
4.5	Resultado de la litografía de electrones @30kV y $315 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	65
4.6	Curva M(T) antes y después de aplicar RIE sobre una muestra	67
4.7	Imágenes de SEM y AFM una vez completada la nanoestructuración	68
4.8	Imagen de microscopía óptica del primer subproceso de nanoestructuración	72
4.9	Imagen de microscopía óptica al final del proceso de revelado	72
4.10	Imagen SEM de una muestra grabada mediante decapado químico	73

4.11	Propiedades físicas del LSMO antes y después de la nanoestructuración	74
4.12	Imagen topográfica de AFM de las TJs obtenidas.....	75
5.1	Q-plot y barrido θ - 2θ de las heteroestructuras	83
5.2	Imágenes de AFM de la topográficas de las muestras	84
5.3	Micrografía de TEM de la sección transversal de una de las heteroestructura....	84
5.4	Curvas M(T) de las diferentes heteroestructuras.....	85
5.5	Esquema del montaje experimental	87
5.6	Mapa y perfil de corriente de las TJs de una muestra medido con el AFM	87
5.7	Imagen topográfica y perfil de corriente de 4 TJs medido con el AFM.....	88
5.8	Curvas de transporte electrónico de una TJs adquirida con el AFM.....	89
5.9	Rango lineal de una curva de transporte electrónico adquirida con el AFM	90
5.10	Curvas de transporte electrónico obtenidas en tres posiciones de una TJ.....	90
5.11	Curva de transporte y de conductancia de una TJ	91
5.12	Curvas de transporte de tres TJs dentro de una misma heteroestructura	93
5.13	Curva de transporte donde se invirtió el signo de una de las ramas	94
5.14	Ajuste de cada rama de la curva de transporte electrónico	94
5.15	Espectro de absorción de las heteroestructuras medido con TEY	97
6.1	Clasificación del RS según el comportamiento de la curva I-V	104
6.2	Imagen de SEM y diagrama de la muestra con el termómetro de Pt	107
6.3	Curvas de la temperatura local del LSMO mientras se realiza la curva I-V.....	108
6.4	Cambios del estado resistivo del LSMO producto de aplica un alto V.....	109
6.5	Comparación entre la curva R vs T medida durante una curva I-V y la R(T)....	110
6.6	Efecto de la T_b sobre el estado resistivo alcanzado al aplicar un alto V	111
7.1	Esquema del montaje experimental empleado	120
7.2	Curva M(T) y R(T) que sirven para comprobar la calidad del LSMO	121
7.3	Imagen topográfica y perfil topográfico de los micropuentes de LSMO	122
7.4	Curva RS típica del LSMO	122
7.5	Gráfico de 1000 curvas de RS medidas consecutivamente.....	123
7.6	Efecto del V_{bias} y el número de líneas sobre las curvas R(T)	125
7.7	Estabilidad del HRS frente a un campo magnético externo	127
7.8	Estabilidad del HRS frente a la energía térmica	128
7.9	Estudio de la reversibilidad del estado resistivo del LSMO.....	129

7.10	Estabilidad del HRS frente al flujo de corriente eléctrica	130
7.11	Estabilidad del HRS frente a la aplicación de un V_{RESET} con el AFM	131
7.12	Estabilidad del HRS en el tiempo	133
A.1	Fotografías del Spinner y el momento de depositar el coloide.....	141
A.2	Fotografía de la cámara de pulverización catódica	141
A.3	Q-plot realizada en una de nuestras heteroestructuras de LSMO/STO.....	145
A.4	Fotografía del SEM/EDAX.....	150
A.5	Fotografía del magnetómetro tipo SQUID	153
A.6	Fotografía del PPMS.....	154
A.7	Fotografía de dos soportes portamuestras para el PPMS	155
A.8	Fotografía de un portamuestras de PPMS modificado para usarlo en AFM....	155
A.9	Fotografía del Spinner y placa calefactora empleada en la litografía	156
A.10	Fotografía del MicroWriter empleado para la litografía óptica.....	157
A.11	Fotografía del RIE.....	159
A.12	Fotografía del microsoldador de punto que funciona con ultrasonido.....	160

Lista de tablas

3.1	Valor del ángulo de contacto que forma una gota con los sustratos	30
3.2	Valores asociados a la rugosidad de los sustratos empleados.....	31
3.3	Parámetros morfológicos de las NPs de Au	35
3.4	Parámetros morfológicos de las NPs de Co.....	37
4.1	Condiciones de centrifugado del PMMA	58
4.2	Condiciones de curado del PMMA.....	59
4.3	Rangos de dosis evaluadas para cada voltaje de aceleración de electrones.....	62
4.4	Condiciones de centrifugado de la fotoresina	69
4.5	Condiciones de curado de la fotoresina	69
5.1	Valores ad-hoc de s y φ_0 empleados para calcular la dispersión de resultados ...	92
5.2	Nomenclatura empleada para identificar tres TJs de una muestra	93
5.3	Valores de s y φ_0 que resultan del ajuste para la barrera de MgO	95
5.4	Valores de s y φ_0 que resultan del ajuste para las distintas barreras utilizadas....	95
5.5	Porcentaje de fase no FM del LSMO ubicada en la intercara.....	97

Lista de acrónimos y símbolos

φ_0	“altura” de una barrera aislante en unidades de eV
θ	Ángulo de incidencia
λ	Longitud de onda
1D, 2D ó 3D	Una, dos ó tres dimensiones
AF	Fase antiferromagnética
AFM	Microscopio de fuerzas atómicas
CS-AFM	Técnica de medida con AFM en modo de corriente
DE	Mecanismo de doble intercambio
ER	Electroresistencia
FC	Curva de magnetización que se toma mientras se enfría la muestra en presencia de un campo magnético externo
FM	Fase ferromagnética
FM-M	Fase ferromagnética y metálica del $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$
G	Conductancia eléctrica
HRS	Estado de alta resistencia eléctrica
I	Corriente eléctrica
I	Barrera aislante con un espesor de entre 1.5 y 4 nm
I-V	Curva de corriente en función el voltaje
K	Kelvin, unidad de temperatura
LAO	LaAlO_3
LCMO	$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$
LRS	Estado de baja resistencia eléctrica
LSMO	$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$
M	Magnetización
M(T)	Curva de magnetización en función de la temperatura
M I-M	Estructura apiladas del tipo Metal-Aislante-Metal
MTJ ó MTJs	Unión o uniones túnel magnéticas
NGO	NdGaO_3
NP ó NPs	Nanopartícula ó Nanopartículas
Oe	Oersted, unidad de campo magnético
PEEM	Microscopía de los electrones emitidos por fotoexcitación
PM-I	Fase paramagnética y aislante del $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$
PMMA	Polimetilmetracrilato
PPMS	Sistema de medición de propiedades físicas
Q-plot	Mapa del espacio recíproco
R(H)	Curva de resistencia en función del campo magnético externo
R(T)	Curva de resistencia en función de la temperatura
RF	Radiofrecuencia
RIE	Siglas de la técnica Reactive Ion Etching
Rlu	Siglas para Unidades de Red Reciproca
RS	Cambio reversible del valor de resistencia eléctrica
rpm	Revoluciones por minuto
s	Espesor de una barrera aislante
SEM	Microscopio electrónico de barrido

Si	Silicio
SQUID	Magnetómetro que emplea bobinas superconductoras
std. dev.	Desviación estándar respecto al valor promedio
STO	SrTiO_3
T	Temperatura o Tesla (unidad de campo magnético)
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
TEY	Siglas de la técnica Total Electron yield
T_C	Temperatura de Curie
TJ ó TJs	Unión túnel ó uniones túnel
V	Potencial eléctrico
V_{bias}	Potencial aplicado a la punta conductora de AFM
V_{RESET}	Voltaje de desactivación en una curva RS
V_{SET}	Voltaje de activación en una curva RS
XMCD	Siglas de la técnica x-ray Magnetic Circular Dichroism
XRD	Siglas para Difracción de Rayos X
XRR	Siglas para Reflectometría de bajo ángulo
ZFC	Curva de magnetización que se toma después de enfriar la muestra en ausencia de campo magnético

1

Motivación y estructura de la tesis

1.1 Motivación

1.2 Estructura de la tesis

1.3 Referencias

1

Motivación y estructura de la tesis

1.1 Motivación

En la actual sociedad de la información dominada por la informática y las telecomunicaciones, se producen avances e intercambio de datos a una velocidad de vértigo. Toda esta explosión de información, manejo y almacenamiento de datos ha sido posible gracias al espectacular desarrollo que ha tenido la microelectrónica, el tercer pilar de nuestra moderna sociedad tecnológica. Desde los primeros dispositivos electrónicos, que empleaban tubos de vacío, hasta los actuales circuitos integrados basados en semiconductores han transcurrido poco más de 50 años. Sin embargo, si observamos detenidamente como se ha desarrollado esta carrera tecnológica, basada en la progresiva miniaturización de los dispositivos electrónicos, no podemos evitar pensar que ésta era (la de semiconductores) está llegando a su fin. Esto es así porque el extraordinario avance de la microelectrónica, basado en la miniaturización de los dispositivos (Ley de Moore), está llegando a sus límites tanto tecnológicos como físicos. Con el objetivo de encontrar alternativas factibles a la actual industria microelectrónica, durante los últimos años se ha producido un gran incremento de la investigación tanto en ciencia de materiales como en nanociencia y nanotecnología. En el primer caso se trata de encontrar nuevos materiales, o nuevos paradigmas, que puedan suplir o mejorar las prestaciones de los materiales semiconductores, mientras que en el segundo se intenta sacar partido de las propiedades extraordinarias que presentan ciertos materiales a escala nanométrica y que son radicalmente diferentes de las que esos mismos materiales exhiben a escala macroscópica.

La riqueza y variedad de los fenómenos encontrados en la nanoescala augura una nueva generación de dispositivos magnéticos, electrónicos, ópticos, fotónicos, etc. con nuevas propiedades y aplicaciones aún por descubrir. Sin lugar a dudas el desarrollo de la tecnología que permita el aprovechamiento de estos fenómenos de la nanoescala será una de las áreas de mayor interés y actividad científica en los años venideros. Por su carácter transversal la nanociencia es una ciencia interdisciplinar en la que confluyen conocimientos y técnicas de diversas áreas de investigación tales como la ciencia de materiales, la física, la química y biología.

Las estrategias de las que comúnmente se vale la Nanociencia para generar o estudiar materiales en la escala nanométrica son básicamente tres: i) Estrategia descendente o top-down, ii) estrategia ascendente o bottom-up y iii) fabricación virtual simulando el nuevo material a investigar mediante ordenador. La primera de ellas, aproximación top-down, es la estrategia tradicional desarrollada por la industria microelectrónica que utiliza las herramientas de litografiado y grabado para conseguir la miniaturización de los objetos que se desea fabricar. La aproximación bottom-up consiste en el uso de precursores moleculares o nanopartículas (NP's) a semejanza de bloques elementales que mediante procesos de autoensamblaje se unan, de manera espontánea o inducida, para formar los dispositivos de dimensiones nanométricas. Por

último, la fabricación virtual es la estrategia que utilizan los científicos teóricos y especializados en simulación para crear nuevos materiales en ordenadores y prever sus propiedades.

Desde que, hace unos 15 años, se observó por primera vez el autoensamblaje espontáneo de NP's a partir de la evaporación de una solución coloidal [1, 2], un creciente número de grupos de investigación se han sumado al estudio de la estrategia bottom-up con la intención de crear materiales con propiedades novedosas. Hasta ese momento ya se había avanzado en el conocimiento de las propiedades de las NP's en estado aislado y ahora, los efectos colectivos que tienen lugar cuando se empaquetan las NP's, ofrecían la posibilidad de crear materiales con propiedades físicas completamente nuevas, es decir, propiedades que difieren tanto de las que presentan las partículas individuales como de aquellas que se observan a escala macroscópica. Por tanto, no es de extrañar que la observación de los primeros empaquetamientos espontáneos o autoensamblajes despertase un gran interés que se ha ido incrementando con el paso de los años.

No obstante, el veloz desarrollo del autoensamblaje con NP's no magnéticas [3] contrasta con los modestos resultados obtenidos cuando se trata de NP's magnéticas [4]. Pero ello no se debe a una falta de interés en el autoensamblaje de NP's magnéticas sino, a la dificultad añadida de tener que controlar además las interacciones magnéticas entre la partículas. De hecho, se ha dedicado un gran esfuerzo en el autoensamblaje de este tipo de NP's porque se sabe que serán útiles tanto desde el punto de vista del conocimiento como de sus posibles aplicaciones como, por ejemplo, para crear dispositivos de almacenamiento masivo con una densidad superficial de información que superen la barrera de 100 Gigabites por pulgada cuadrada (100 Gbits/in.²) [5].

Los mejores resultados publicados hasta ahora, para el autoensamblaje con NP's magnéticas, muestran estructuras con dimensiones mesoscópicas 2D y 3D, generalmente con un empaquetamiento hexagonal y cúbico centrado en las caras (fcc), respectivamente, en el que el grado de orden no va más allá de los primeros vecinos [6]. Es por tanto, uno de los retos de hoy en día, desarrollar el conocimiento y control del autoensamblaje en 2D y 3D con orden de largo alcance y tamaño macroscópico a partir de NP's magnéticas.

En general, los resultados publicados sobre el autoensamblaje de NP's sobre sustratos de interés tecnológico son bastante escasos, sin embargo, gracias al elevado conocimiento y dominio que se tiene de dichos sustratos a lo largo de las diferentes etapas en la fabricación de dispositivos semiconductores, resultan ser los candidatos más prometedores para implementar todas aquellas aplicaciones que resulten del autoensamblaje. Es por ello que, uno de los objetivos principales de este trabajo es avanzar en la obtención de estructuras autoensambladas y, con orden de largo alcance, de NP's magnéticas sobre alguno de los sustratos que se emplean en la industria de semiconductores.

Entre los nuevos materiales que se están estudiando intensivamente en la actualidad destaca el grafeno [7, 8], con sus fantásticas propiedades sin parangón en ningún otro material conocido hasta el momento, pero aún lejos de su implantación tecnológica. Así mismo, Los óxidos complejos, que pueden presentar una amplia variedad de propiedades físicas tales como superconductividad, polarización de espín, magnetoresistencia, multiferroicidad, etc., con un horizonte de aplicaciones tecnológicas mucho más cercano, son también un campo de gran actualidad e interés [9]. Además de la búsqueda de nuevos materiales, la búsqueda de nuevos paradigmas, tales como el uso del espín electrónico como variable de control en lugar de la carga eléctrica, posibilitando así el nacimiento de lo que se ha dado en llamar espintrónica [10, 11], se ha convertido en uno de los campos con mayor actividad investigadora durante estos últimos años. El primer paso en el desarrollo de la espintrónica es disponer una fuente de espines polarizados. En este punto es donde materiales tales como las manganitas de valencia mixta $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Ca}$,

Sr) con su carácter semimetálico (polarización de espín próxima al 100%) pueden tener un papel muy importante.

La rica variedad de fenómenos presente en las manganitas de valencia mixta, como el ya mencionado carácter semimetálico, la fuerte correlación electrónica y la magnetoresistencia colosal [12, 13], hace que dichos materiales sean candidatos ideales para el desarrollo de nuevos conceptos y nuevos dispositivos espintrónicos a la vez que un marco ideal para el estudio fundamental de propiedades físicas [14].

A las exuberantes propiedades de los óxidos complejos a escala macroscópica hay que añadir las que aparecen cuando dichos materiales son reducidos a la nanoescala. El extraordinario auge de las técnicas de preparación de capas delgadas de óxido en la última década [15] ha hecho posible disponer de capas delgadas y heteroestructuras de alta calidad con interfases abruptas a escala atómica en las que han aparecido exóticos fenómenos de interfase que hacen presagiar la posibilidad de nuevos dispositivos [16, 17].

Las manganitas de valencia mixta son materiales con la fórmula $(R_{1-x}A_x)MnO_3$, en donde R es un catión perteneciente al grupo de tierras raras y A es un elemento alcalino. Desde el punto de vista de las aplicaciones la manganita de valencia mixta $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (LSMO) es una de las más interesantes porque es la que presenta la temperatura de Curie (T_c) más elevada, claramente por encima de la temperatura ambiente. Así pues, el LSMO con su carácter semimetálico [18] con polarización de espín próxima a la ideal del 100% [19], se ha convertido en uno de los máximos candidatos para la implementación de dispositivos espintrónicos.

Uno de los primeros dispositivos espintrónicos en los que se ha intentado sacar partido del carácter semimetálico del LSMO han sido las uniones túnel magnéticas (MTJs) [20]. Sin embargo, aún no se ha descubierto la clave para evitar el deterioro prematuro que sufre el valor de magnetoresistencia (MR) en función de la temperatura en este tipo de dispositivos. Las causas que han propuesto diferentes grupos de investigación para justificar el comportamiento de la MR son muy diversas, como, por ejemplo: la presencia de fases no magnéticas debido a la segregación de fase que se produce en la interfase [21], discontinuidad en la polaridad de carga en el punto de unión de la interfase [22], rotura de la simetría en la interfase y, por tanto, ocupación preferencial del orbital $e_g 3d 3z^2-r^2$ del Mn en detrimento del orbital $e_g x^2-y^2$ [23] y, inestabilidades en la valencia del Mn en la interfase [24]. Como puede verse, la mayoría de las causas propuestas están relacionadas con problemas de interfase, por lo que el estudio de las interfases manganita/aislante se ha convertido en un tema de renovado interés.

Otra de las posibles aplicaciones donde pueden emplearse las manganitas de valencia mixta y, en especial, el LSMO, es en los dispositivos de memoria no volátil (RAM), en particular en los de tipo resistivo denominados RRAM [25]. Este tipo de memorias no volátiles se basa en la aparición de un cambio reversible de resistencia (RRS) del material cuando se aplica un pulso de tensión o de corriente. El comportamiento RRS ha sido observado en un buen número de materiales [25] y en particular en los óxidos [26] y aunque hace tiempo que se viene observando no existe aún una explicación clara de dicho fenómeno para todos los casos. En el caso particular de las manganitas el comportamiento de RRS fue observado por primera vez en el compuesto $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ atribuyéndose a la fenomenología de segregación electrónica de fases propia de este compuesto [27]. Sin embargo, pronto se vio que el comportamiento de RRS en las manganitas era algo mucho más general que se observaba también en compuestos sin separación de fases tales como el LSMO [28-30]. Con lo cual, se aumenta el espectro de potenciales aplicaciones tecnológicas de estos interesantes materiales.

A lo largo de esta tesis abordaremos aspectos relacionados tanto con los problemas de interfase como con el fenómeno de RRS en las manganitas, particularmente en el LSMO, en capas finas preparadas mediante la técnica de pulverización catódica.

1.2 Estructura de la tesis

Esta tesis recoge una serie de trabajos centrados en dos aspectos de la ciencia de materiales. En primer lugar se han realizado una serie de estudios sobre los procesos de autoorganización y autoensamblaje de nanopartículas magnéticas sobre sustratos de interés tecnológico. En segundo lugar se ha realizado un estudio sobre efectos de interfase y RRS en capas delgadas de manganita. El capítulo 1 expone la motivación y sitúa el trabajo realizado en el amplio marco de la ciencia de materiales, la nanociencia y la nanotecnología. En el siguiente capítulo (capítulo 2) se hace una concisa revisión de los conceptos teóricos que se emplearán en el resto de la tesis. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos en el estudio de los procesos de autoensamblaje de nanopartículas magnéticas de cobalto (Co) sobre sustratos de interés tecnológico, específicamente de Silicio (Si). Nuestro objetivo principal en el capítulo 3 será el de buscar las condiciones experimentales óptimas que permitan la formación de estructuras autoensambladas compactas, homogéneas y con orden de largo alcance. Dentro del capítulo 3 se concentra todo el esfuerzo dedicado en esta tesis a la nanoestructuración a través de la estrategia de tipo ascendente o bottom-up.

El capítulo 4 está dedicado al estudio de las técnicas de nanoestructuración de tipo descendente o top-down para fabricar dispositivos electrónicos utilizando óxidos (LSMO, STO, LAO, etc.). A pesar de que nuestro estudio se centra en el LSMO, en general, los avances obtenidos para ese material también son útiles para el resto de óxidos complejos. Dentro de estos avances, merece la pena destacar que hemos desarrollado una vía alternativa para el grabado de óxidos que es mucho menos agresiva que el proceso tradicional, el cual emplea técnicas de ataque físicas [31].

Los tres capítulos siguientes (Capítulos 5, 6 y 7) están dedicados al estudio de diversas propiedades físicas del LSMO, tales como los efectos de interfase y cambio reversible de resistencia, que son de gran interés para el desarrollo de dispositivos magnetoelectrónicos y espintrónicos basados en óxidos complejos.

El capítulo 5 está dedicado al estudio de los efectos de la interfase en manganitas. En particular nuestros esfuerzos se han centrado en el estudio de interfases del tipo manganita/barrera aislante que son las que dominan el comportamiento de las uniones túnel magnéticas basadas en manganitas. En particular se han estudiado las interfases entre el LSMO y cuatro materiales (MgO , SrTiO_3 (STO), NdGaO_3 (NGO) y LaAlO_3 (LAO)) que son los más utilizados como barreras aislantes en la fabricación de las MTJs de óxidos. En la fabricación de las diferentes heteroestructuras se ha seguido siempre el mismo proceso de manera que la única diferencia entre ellas radica en el material aislante de la barrera. Gracias a ello, nuestra investigación no sólo permitirá conocer los fenómenos relacionados con dicha interfase para cada una de las muestras sino que, también nos permitirá conocer cuál de los cuatro materiales es el ofrece un mayor rendimiento para nuestro dispositivo.

Los capítulos 6 y 7 están dedicados al estudio de los procesos de cambios de resistencia en el LSMO mediante la aplicación de un pulso de corriente o tensión. En el capítulo 6 investigaremos el rol que juega el efecto Joule dentro de este fenómeno, para lo cual se ha implementado un termómetro de PT de tamaño nanométrico que permite tener acceso directo a los cambios locales

de temperatura en los dispositivos cuando se produce el salto de resistencia. Para poder tener acceso además al estudio de las propiedades físicas de los estados de alta y baja resistencia el estudio se ha realizado sobre micropuentes en los que se puede medir la dependencia de la resistencia en función de la temperatura y el campo magnético.

Por último, en el capítulo 7, se completa la investigación acerca del fenómeno de estado resistivo reversible que fue observado en capas delgadas de LSMO [28-30] ampliando el estudio al rango de altas densidades de corriente. Para ello, fabricaremos micropuentes de LSMO con dimensiones similares a las del capítulo anterior y los pulsos de corriente/tensión serán aplicados mediante una punta conductora de un microscopio de fuerzas atómicas AFM que se posiciona sobre su superficie. El experimento para modificar el estado resistivo del LSMO consistirá en barrer con la punta del AFM en dirección transversal al micropuente mientras se aplica una diferencia de potencial entre la punta y el LSMO. De esta manera, el tamaño de la superficie que se modifica se controla con el número de líneas de barrido. Las curvas $R(T)$ y $R(H)$ a lo largo del micropuente y por tanto, a través de la zona modificada mediante la punta del AFM, nos permitirán monitorizar los cambios de las propiedades físicas producidos en la zona afectada por los pulsos de corriente/tensión.

Por último, al final de esta tesis se incluye un apéndice donde puede encontrarse información técnica acerca de los instrumentos de medida empleados con sus respectivas especificaciones y, adicionalmente, también incluimos algunas imágenes que hablan del montaje experimental de nuestras muestras antes de ser medida.

1.3 Referencias

- [1] L. Motte, F. Billoudet, and M. Pileni, *J. Phys. Chem.* **99**, 16425 (1995).
- [2] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Science* **270**, 1335 (1995).
- [3] A. Shen and P. Cheung, *Phys. Today* **63**, 30 (2010).
- [4] M. P. Pileni, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 134002 (2008).
- [5] S. Darling, N. Yufa, A. Cisse, S. Bader, and S. Sibener, *Adv. Mater.* **17**, 2446 (2005).
- [6] E. Klecha, D. Ingerter, and M. Pileni, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1616 (2010).
- [7] K. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 837 (2011).
- [8] A. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 851 (2011).
- [9] D. Sieu and S. Ramanathan, *J. Appl. Phys.* **110**, 071101 (2011).
- [10] S. Bader and S. Parkin, *Annu. Rev. Condens. Matter. Phys.* **1**, 71 (2010).
- [11] I. Zutic, J. Fabian, and S. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [12] Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000).
- [13] Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
- [14] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [15] L. Martin, Y. Chu, and R. Ramesh, *Mater. Sci. Eng. R* **68**, 89 (2010).
- [16] H. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagosa, and Y. Tokura, *Nature Mater.* **11**, 103 (2012).
- [17] J. Mannhart, D. Blank, H. Hwang, A. Millis, and J. Triscone, *MRS Bull.* **33**, 1027 (2008).
- [18] W. Pickett and D. Singh, *phys. Rev. B* **53**, 1146 (1996).
- [19] J. Park, E. Vescovo, H. Kim, C. Know, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [20] M. Bibes, J. Villegas, and A. Barthélémy, *Adv. Phys.* **60**, 5 (2011).
- [21] M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells, B. Martínez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, and E. Jedryka, *Physical Review B* **66**, (2002).

- [22] H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh, and Y. Tokura, *Science* **305**, 646 (2004).
- [23] S. Valencia, L. Peña, Z. Konstantinovic, L. Balcells, R. Galcerán, D. Schmitz, F. Sandiumenge, M. Casanove, and B. Martínez, (en construcción).
- [24] S. Valencia, Z. Konstantinovic, D. Schmitz, A. Gaupp, L. Balcells, and B. Martínez, *Physical Review B* **84**, (2011).
- [25] D. Jeong, R. Thomas, R. Katiyar, J. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, and C. Hwang, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 076502 (2012).
- [26] A. Sawa, *Mat. Today* **11**, 28 (2008).
- [27] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997).
- [28] C. Moreno, C. Munuera, A. Pérez del Pino, J. Gutiérrez, T. Puig, C. Ocal, X. Obradors, and A. Ruyter, *Phys. Rev. B* **80**, 094412 (2009).
- [29] C. Moreno, C. Munuera, S. Valencia, F. Kronast, X. Obradors, and C. Ocal, *Nano Letters* **10**, 3828 (2010).
- [30] C. Moreno, C. Munuera, X. Obradors, and C. Ocal, *Beilstein J. Nanotech.* **3**, 722 (2012).
- [31] A. Haghiri-Gosnet and J. Renard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R127 (2003).

2

Conceptos teóricos empleados en esta tesis

- 2.1 Introducción
- 2.2 Autoensamblaje con coloides
- 2.3 Evaporación de una gota sobre un sustrato sólido
 - 2.3.1 Efecto de la temperatura del sustrato
- 2.4 Propiedades físicas de las manganitas de valencia mixta
 - 2.4.1 Estructura cristalina
 - 2.4.2 Estructura electrónica
 - 2.4.3 Dopaje en las manganitas
 - 2.4.4 Propiedades magnéticas
 - 2.4.5 Conducción eléctrica y orden carga/orbital
- 2.4 Fenómenos magnetoresistivos
 - 2.5.1 Magnetoresistencia gigante
 - 2.5.2 Magnetoresistencia colosal
 - 2.5.3 Magnetoresistencia anisotrópica
 - 2.5.4 Magnetoresistencia túnel
- 2.6 Referencias

2

Conceptos teóricos empleados en esta tesis

2.1 Introducción

La investigación de la dinámica del autoensamblaje de nanopartículas (NP's) ferromagnéticas se ha convertido en un tema de actualidad en los últimos años. La investigación en nanopartículas magnéticas tiene especial interés por diferentes aspectos [1]. Las NP's, debido a su pequeño tamaño, ofrece la posibilidad de estudiar más profundamente los orígenes del magnetismo a escala atómica. Esto es posible porque gracias a su reducido tamaño, cada NP's posee un único dominio y, por tanto, actúa como un único espín gigante o superespín dando lugar a comportamientos tales como el superparamagnetismo, de modo que los sistemas formados por estos superespines poseen características, en cierto modo, similares a los sistemas formados por espines atómicos [2].

En este mismo sentido, cuando tenemos sistemas de NP's interaccionantes pueden aparecer comportamientos que son diferentes tanto de las que se observan cuando las NP's están aisladas, como de las de el mismo material cuando tienen dimensiones macroscópicas [3]. Uno de estos comportamientos colectivos es el de superespín *glass*, que es tan sólo una de las distintas propiedades físicas de tipo colectivo que tiene su origen en la interacción dipolar entre NP's magnéticas y que surgen cuando se encuentran autoensambladas.

Actualmente la investigación del autoensamblaje de NP's magnéticas concentra sus esfuerzos en dos direcciones. La primera de las direcciones se basa en mejorar el control de los procesos que dan lugar al autoensamblaje de las NP's. En estos momentos se requieren largas cadenas de surfactantes para evitar la aglomeración y garantizar su estabilidad pero, en contrapartida, se ve limitada la distancia de interacción entre NP's. La segunda dirección se basa en el desarrollo de las técnicas para caracterizar tanto el magnetismo de tamaño nanométrico de las NP's y, especialmente, en la escala de longitud típica de las interacciones entre NP's.

Si el campo de las NP's magnéticas ha sido un campo muy activo en la investigación en ciencia de materiales en la última década, otro campo con actividad febril ha sido el de los óxidos complejos y en especial el de los óxidos de metales de transición (OMT). Desde el descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura en los óxidos de itrio, bario y cobre [4] la investigación en los OMT ha sido muy intensa dando lugar a la aparición de nuevos fenómenos tales como la magnetoresistencia colosal [5]. En los OMT las propiedades físicas, magnetismo, respuesta óptica, propiedades eléctricas, conductividad térmica, etc., están determinadas por los electrones *d* del MT ya que los electrones *s* son transferidos a los oxígenos. Estos electrones *d* presentan fuertes correlaciones electrónicas que restringen el número de electrones en las diferentes posiciones de la red cristalina y generan una fuerte interacción local entre orden orbital, espín y carga eléctrica. La interacción entre estos tres grados de libertad da lugar a gran variedad de fenómenos tales como diferentes tipos de

ordenamientos de carga, orbital y espín, aislantes de Mott, transiciones metal-aislante, multiferroicidad y superconductividad [6].

El descubrimiento de la magnetoresistencia colosal (CMR) en las manganitas de valencia mixta [7-9] supuso un fuerte impulso para la investigación en los OMT y focalizó el interés en estos óxidos que han sido intensivamente estudiados durante las dos últimas décadas. Las manganitas de valencia mixta añaden además su carácter semimetálico, i.e. polarización total de espín, lo que les convierte en candidatos ideales para la implementación de dispositivos de espintrónica.

Como OMT, las manganitas presentan fuertes correlaciones electrónicas con mínimas diferencias entre la energía cinética de los portadores de carga y el término de repulsión de Coulomb por lo que ligeras variaciones de temperatura, de la tensión estructural, o la presencia de campos eléctricos o magnéticos, se puede alterar de forma muy notable sus propiedades magnéticas y de transporte, lo cual posibilita el diseño y fabricación de nuevos dispositivos magnéticos y electrónicos [10].

Por otra parte, en el caso de las capas delgadas, puede utilizarse también la tensión estructural generada por el desacoplo de parámetros de celda entre el sustrato y la capa, como un elemento adicional para modificar las propiedades físicas del material [11].

Precisamente, el intenso trabajo desarrollado en el último decenio en la preparación de capas delgadas de óxidos ha permitido lograr un elevado control del crecimiento epitaxial de estos materiales posibilitando la fabricación de heteroestructuras con interfaces abruptas controladas a nivel atómico en las que se ha puesto de manifiesto una nueva fenomenología que, en la actualidad, es uno de los campos de investigación más activos a nivel internacional [12]. Así, por ejemplo, se ha logrado obtener una interfase de alta conductividad en la intercara entre dos óxidos aislantes como LaAlO_3 y SrTiO_3 [13]. Además, se ha demostrado que las propiedades de transporte del gas de electrones *quasi*-bidimensional que se forma en la intercara pueden modularse mediante la aplicación de un campo eléctrico [14].

2.2 Autoensamblaje con coloides

En términos generales, se usa la palabra autoensamblaje para englobar todos aquellos procesos que partiendo de una solución homogénea y, bajo condiciones favorables, se consigue que el soluto se organice de manera espontánea. Las condiciones que favorecen o promueven el autoensamblaje pueden establecerse mediante la imposición de una barrera física (ya sea esta de tipo fija o móvil) o [15, 16], gracias a la afinidad química entre el soluto y una superficie [17, 18].

La solución homogénea formada por un soluto de tamaño micrométrico o nanométrico (nanopartículas) dispersado en una fase continua (por lo general líquida) se denomina solución coloidal o simplemente coloide y, gracias a casi cualquier material puede ser dispersado en algún solvente, el coloide es una de las soluciones más utilizadas para el autoensamblaje.

Cuando se trata del autoensamblaje de nanopartículas (NP's), un requisito clave para conseguir estructuras autoensambladas con buena cristalinidad -es decir, con un parámetro de orden de largo alcance-, consiste en disponer de coloides con NP's de muy buena calidad.

Un coloide con NP's de buena calidad debe ser, como mínimo, estable en el tiempo (al menos en un rango de horas) [19], y poseer NP's con una gran homogeneidad tanto de forma como de tamaño [20]. Por tanto, en los coloides destinados al autoensamblaje de partículas una de las cosas que debe evitarse es que se produzca aglomeración de las partículas.

En cuanto a los métodos de síntesis, a grandes rasgos, los métodos para la síntesis de nanopartículas pueden clasificarse en dos tipos: los de fase gaseosa y los de fase líquida.

Mientras que en los de fase gaseosa se requiere de una mayor cantidad de energía, que generalmente proviene de una resistencia de calentamiento o un LASER (con los cuales se obtiene un gas supersaturado a partir del material masivo) [21], en los métodos de fase líquida se combinan los precursores para conseguir una solución supersaturada, donde se forman núcleos que posteriormente crecen hasta formar las nanopartículas (de entre 1 y 100 nm) [22].

Actualmente, aunque los métodos de fase gaseosa ofrecen NP's de gran pureza y la posibilidad de ser sintetizadas en grandes cantidades, este método no ha alcanzado el grado de control sobre el tamaño y la homogeneidad que se consigue con el de fase líquida [22]. Adicionalmente, las NP's sintetizadas en fase líquida pueden permanecer estables en forma de coloide durante horas, e incluso años y sólo requieren de los instrumentos que ya se encuentran en los laboratorios químicos [19], en cambio, por lo general, las NP's sintetizadas con los métodos de fase gaseosa necesitan condicionarse para evitar que una vez dispersadas se agreguen y precipiten.

Una vez que se han obtenido las NP's, ya sea por métodos físicos o químicos, y se dispersan para formar un coloide, el reto consiste en buscar las condiciones que permitan obtener estructuras de NP's que se ordenen de manera espontánea mientras se evapora el solvente. Es decir, buscar las condiciones que promuevan el autoensamblaje de las NP's.

La búsqueda de las condiciones que permitan obtener estructuras autoensambladas de NP's no sólo dependen de las peculiaridades del coloide como, por ejemplo, el tipo de material del que están hechos las NP's, el tipo de surfactante (en caso de que lo haya) [23], el tipo de solvente [24], sino que también depende del tipo de sustrato donde se desean depositar las estructuras [25], las dimensiones o el nivel de orden exigido para las estructuras, etc. Por tanto, hoy en día se cuenta con diferentes técnicas para llevar a cabo el autoensamblaje de NP's y cumplir con las diferentes exigencias específicas. Por ejemplo, algunas de las diversas técnicas que promueven el autoensamblaje son las de: Langmuir-Blodgett [26], Langmuir-Schaefer [27], depositar una gota sobre la superficie o *drop casting* [28], crear una capa delgada de coloide retirando el exceso por centrifugado o *spin-coating* [29], etc.

2.3 Evaporación de una gota sobre un sustrato sólido

Debido al marcado interés industrial, la evaporación de las gotas ha sido extensamente investigada de manera experimental durante las últimas décadas [30, 31]. Características como la velocidad de evaporación [32], la evolución del ángulo de contacto [33] o, el cambio del volumen de la gota [34] ya han sido analizados pero, otros parámetros que en ocasiones son difíciles de controlar como, por ejemplo: la temperatura del sustrato, temperatura y humedad del aire, también influyen sobre el tiempo de evaporación de la gota [35].

En este momento conviene aclarar la diferencia entre lo que es la evaporación y la vaporización de una gota. Ambos términos están relacionados con la transición de un fluido desde la fase líquida hacia la fase gaseosa, sin embargo, la diferencia recae en la velocidad con la que se produce dicha transformación. Mientras que la vaporización es una transición rápida de la fase líquida a la gaseosa dominada por las turbulencias asociadas con la nucleación (aparición y liberación de burbujas desde el sustrato), la evaporación, en cambio, se caracteriza por ser una transición cuya velocidad y progresión es tan lenta que puede considerarse que el sistema se comporta de manera quisi estacionaria.

Para el caso de la evaporación de gotas pequeñas, es decir, en las que el radio (R) de la línea de contacto es menor que 4 mm, tan sólo se requieren tres parámetros para caracterizarlas:

- El radio de la línea de contacto (R)
- El ángulo de contacto (θ)

- La altura de la gota (h)

Debido a que la evaporación es en esencia un sistema fuera del equilibrio donde el volumen de la gota evoluciona con el tiempo, en función del comportamiento individual de cada uno de éstos tres parámetros en el tiempo se pueden tener tres modos básicos de evaporación. El primero de ellos se denomina modo anclado porque el valor R se mantiene constante, mientras que tanto la altura (h) como el ángulo de contacto (θ) disminuyen.

En la mayoría de gotas pequeñas, este primer modo de evaporación es el más largo porque es el que gobierna durante el 80% del tiempo inicial de evaporación. Éste modo culmina cuando el ángulo de contacto alcanza un valor de rompimiento, el cual depende de la naturaleza del sustrato y el fluido de la gota (rugosidad del sustrato, mojabilidad) y, se da cuando la gota se contrae para recuperar su forma esférica. En algunas ocasiones la línea de contacto fluctúa y, por tanto, resulta difícil seguir su evolución.

Por su parte, en el tercer modo de evaporación los tres parámetros cambian de manera simultánea. Esto ocurre hacia el final de la evaporación cuando el tamaño de la gota es muy pequeño y, debido a ello, también resulta difícil estudiar su evolución.

2.3.1 Efecto de la temperatura del sustrato

La figura 2.1 ilustra una curva típica de la dependencia del tiempo total de vida de una gota de líquido en función de la temperatura de la superficie (T_w). Cuando T_w es inferior que la temperatura de ebullición del líquido (T_b), las gotas reposan sobre la superficie y se evaporan lentamente. En la figura, este comportamiento corresponde al rango que va desde "a" a "b" y se denomina régimen de evaporación del tipo *película líquida*, en el cual el calor se transfiere de la superficie del sustrato al líquido por convección.

Cuando T_w es igual a T_b , se produce la nucleación de burbujas que emergen desde la parte central de la gota y el proceso ya no se denomina evaporación sino que pasa a denominarse vaporización. Si se incrementa aún más T_w , entonces se incrementan los puntos de nucleación y, en consecuencia, disminuye el tiempo total de vida de la gota. El valor máximo de nucleaciones se produce cuando T_w alcanza el punto "c". En ese punto el líquido pasa a formar una gota esférica que toca de modo intermitente la superficie del sustrato y las condiciones de vaporización pasan a ser turbulentas. Por tanto, el rango b-c de la figura se denomina régimen de vaporización del tipo nucleación.

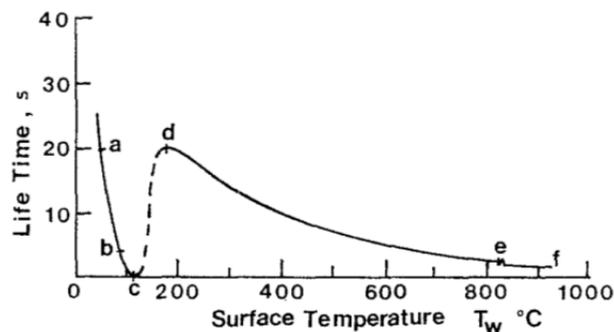


Figura 2.1: Curva típica del tiempo de vida de una gota de benceno con un diámetro inicial de 2.14 mm en función de la temperatura del sustrato. Tomada de la referencia [36]

Continuando hacia mayores valores de T_w , el tiempo total de vida se incrementa debido a que la frecuencia de contacto entre la gota y la superficie disminuye y, en consecuencia, decrece la transferencia de calor desde el sustrato. En este rango, el tiempo de vida de la gota sigue incrementándose con el aumento de T_w hasta que se alcanza el denominado punto de Leidenfrost (punto d en la figura), en el cual, se interrumpe el contacto entre la gota y el

sustrato debido a que se forma una capa estable de vapor entre ellos. Al rango c-d se le denomina régimen de transición.

Cuando la temperatura del sustrato es superior a la del punto d, la gota se vaporiza sobre una capa estable de vapor y el tiempo de vida disminuye en la medida que se incrementa la temperatura del sustrato. A este rango de temperaturas de le denomina régimen de vaporización esferoidal.

2.4 Propiedades físicas de las manganitas de valencia mixta

Los óxidos de manganeso de valencia mixta, o manganitas, son materiales con una estructura de tipo perovskita y con fórmula general $(RE_{1-x}A_x)MnO_3$, en donde RE es un catión perteneciente al grupo de tierras raras y A es un elemento alcalino, presentan una inusitada riqueza en sus propiedades físicas. De manera que encontramos desde superconductividad hasta piezoelectricidad pasando por ferromagnetismo o ferroelectricidad. Las propiedades eléctricas y magnéticas de los óxidos complejos de metales de transición pueden controlarse mediante el procedimiento tradicional de variar la densidad de portadores a través del grado de dopaje, ya sea mediante sustitución catiónica [37] o a través de la alteración de la estequiometría de oxígeno [38, 39]. Por ejemplo, en la figura 2.2 se presenta el diagrama de fases de la manganita $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ en función de la concentración o dopaje (x) con el catión Sr^{2+} .

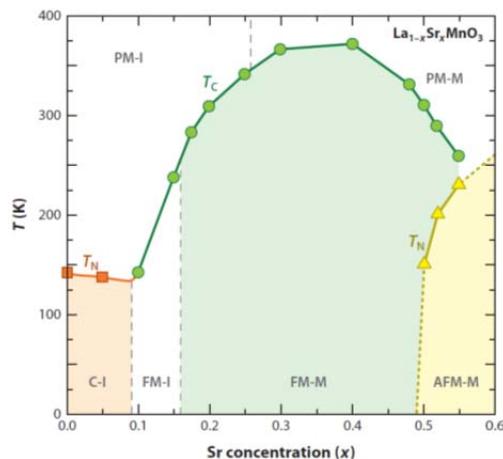


Figura 2.2: Diagrama de fases del $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ en función de la concentración de Sr. C-I, PM-I, FM-I, FM-M, PM-M y AFM-M son las abreviaciones para las fases: aislante con los espines casi perfectamente antiparalelos (spin canting), paramagnética aislante, ferromagnética aislante, ferromagnética metálica, paramagnética metálica y, antiferromagnética metálica, respectivamente. Figura tomada de la referencia [12].

2.4.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina de las manganitas de valencia mixta es de tipo perovskita que tienen fórmula general ABO_3 . La perovskita ideal tiene estructura cúbica con los cationes A ocupando el centro del cubo y los cationes B ocupando los vértices. En esta situación los cationes B tienen coordinación octaédrica y ocupan el centro de un octaedro definido por seis aniones O^{2-} en sus vértices (ver figura 2.3). La estructura perovskita es muy robusta y admite diferentes sustituciones catiónicas tanto en las posiciones A como en las B y además, también es capaz de acomodar un alto número de vacantes de oxígeno. Esta adaptación se consigue a través de distorsiones de la celda que pasa a ser pseudo-cúbica con distorsión ortorrómbica u romboédrica. El grado de distorsión respecto a la celda cúbica ideal se cuantifica a través del

factor de tolerancia $t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_B + r_O)$; siendo r_i ($i=A,B$ u O) el radio iónico promedio en cada posición. La estructura perovskita es estable para $0.89 < t < 1.02$, $t = 1$ corresponde a la estructura cúbica ideal, en general t es diferente de 1. En el caso de las manganitas de valencia mixta con fórmula general $RE_{1-x}A_xMnO_3$ el catión RE suele ser una tierra rara (típicamente La, Pr, Nd); A es un ión divalente alcalinotérreo (típicamente Sr, Ca, o Ba) y el catión B es el Mn. Esta mezcla de valencias para el catión de la posición A hace que el Mn pase a un estado de valencia mixta Mn^{3+}/Mn^{4+} para conservar la neutralidad eléctrica del compuesto. Los diferentes radios iónicos medios en la posiciones A y B hacen que la estructura se deforme, los octaedros MnO_6 se giran de forma alternada dando lugar a distorsiones de la celda de tipo ortorrómbico o romboédrico. Además, existe otra fuente de distorsión adicional de la celda que es la deformación de los octaedros MnO_6 debido al efecto *Jahn-Teller* [40] inherente al ión Mn^{3+} .

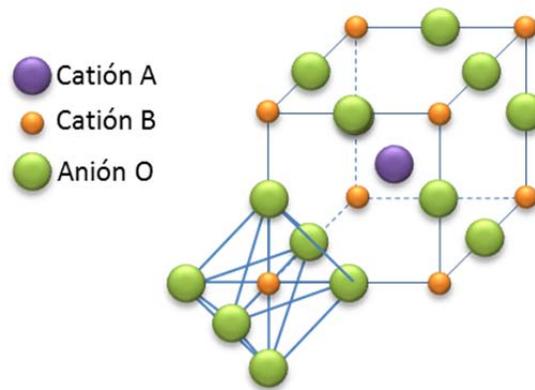


Figura 2.3: Diagrama de una perovskita con fórmula ABO_3 y estructura cúbica. A es el catión grande, con un tamaño similar al del anión O^{2-} y B es un catión pequeño como, por ejemplo el Mn^{3+} o Mn^{4+} , el cual está dentro del octaedro que forman los oxígenos.

En las estructuras de tipo perovskita la mayoría de las propiedades físicas de interés (magnetismo, transporte electrónico, propiedades térmicas,...) están regidas por dos parámetros que son el grado de dopaje y la anchura de banda y ambos parámetros pueden modificarse a voluntad en un amplio rango de valores modificando la composición química del compuesto. Estos dos parámetros controlan la energía cinética de los electrones de conducción que es la que gobierna tanto la transición metal-aislante (M-I) como la competición entre interacciones FM y AF presentes en las manganitas de valencia mixta.

2.4.2 Estructura electrónica

La estructura electrónica del ion Mn está representada en la Fig. 2.4. La degeneración de los 5 orbitales $3d$ del ion Mn se rompe debido al efecto del campo cristalino cúbico dando lugar a la aparición de un triplete t_{2g} y un doblete e_g [41]. En el caso de los octaedros MnO_6 la diferencia de energía entre los orbitales de menor energía, t_{2g} , y los de mayor energía, e_g , es de $\Delta \sim 1.5$ eV. Por otra parte, existe una fuerte interacción intra-atómica debido a la primera regla de Hund que tiende a alinear los espines paralelos y que da lugar a la aparición de dos bandas de energía (espín-up y espín-down) que en el caso del $Mn^{3+/4+}$ están separadas por una energía de $\Delta_{ex} \sim 2.5$ eV (Mn^{3+} es un ión $3d^4$ ($t^3 \uparrow_{2g} e \uparrow_g$) con $S=2$ y el Mn^{4+} es un ión $3d^3$ ($t^3 \uparrow_{2g}$) con $S=3/2$ siendo sus correspondientes momentos magnéticos $4\mu_B$ y $3\mu_B$ respectivamente) (ver Fig. 2.4 (b)). Es importante señalar que la interacción de intercambio ($\Delta_{ex}(J_H)$) tiene una intensidad mayor que la del campo cristalino (Δ), con lo cual aparece un gap considerable entre los estados de espín up y espín down. Finalmente, debe tenerse en cuenta que el ión Mn^{3+} es un ión Jahn-Teller y por tanto tiene una fuerte tendencia a generar una distorsión de su entorno octaédrico con el fin de disminuir su energía lo cual produce la ruptura de la

degeneración de los niveles e_g y t_{2g} , sin embargo esta ruptura no afecta al ion Mn^{4+} . La deformación de los octaedros de Mn^{3+} no siempre es independiente y puede dar lugar a la aparición de efectos cooperativos que se reflejan en la ocupación preferencial de uno de los dos tipos de orbitales e_g , $3z^2-r^2$ o x^2-y^2 , lo que puede dar lugar a su vez a la aparición de orden orbital y/o de carga.

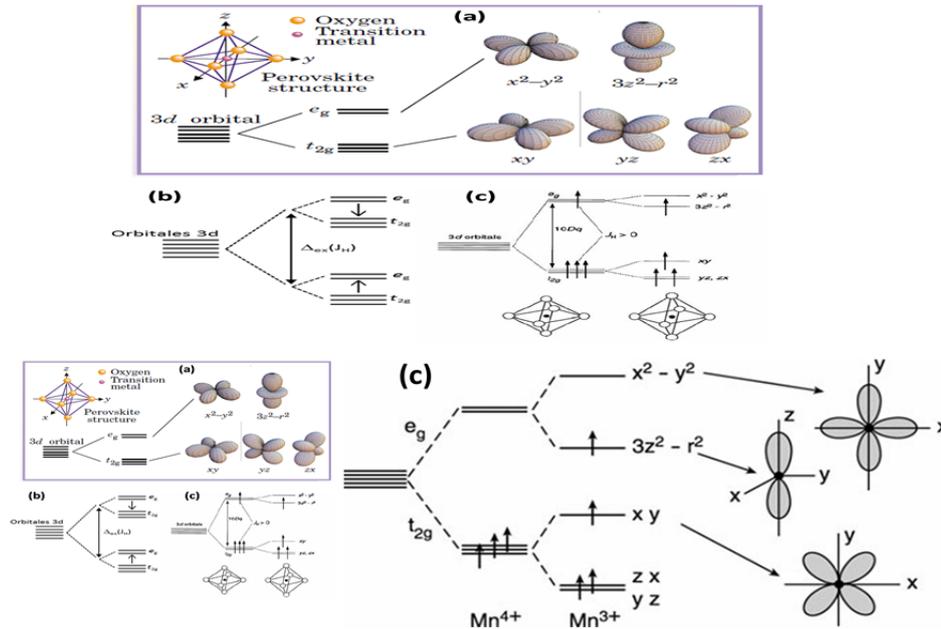


Figura 2.4: Representación esquemática de los niveles energéticos del ion Mn. a) La presencia de un campo cristalino cúbico en los octaedros MnO_6 rompe la degeneración de los niveles 3d dando lugar a la formación de un triplete t_{2g} y un doblete e_g . b) El fuerte acoplamiento Hund intra-atómico, Δ_{ex} , da lugar a la formación de dos bandas de diferente energía: espín up (\uparrow) y espín down (\downarrow). c) Por último, el efecto Jahn-Teller produce una fuerte deformación de los octaedros ocupados por el ión Mn^{3+} , lo que provoca la ruptura de la degeneración de los niveles t_{2g} y e_g .

2.4.3 Dopaje en las manganitas

Los electrones t_{2g} están más estabilizados por el campo cristalino que los e_g y suelen considerarse como fijos mientras que estos últimos pueden ser itinerantes y participar en la conducción cuando se generan suficientes portadores de carga (huecos). La transformación de un compuesto aislante como es el caso del $LaMnO_3$, compuesto padre de la familia de las manganitas de valencia mixta, en conductor puede lograrse mediante dopaje con huecos que consiste en introducir iones Mn^{4+} en la estructura. La estrategia normalmente utilizada para lograr el dopaje con huecos es sustituir parte, x , de iones La por un ión divalente, típicamente Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} , lo que da lugar a la formación de x iones Mn^{4+} para mantener la neutralidad eléctrica del compuesto. Partiendo del estado I-AF del $LaMnO_3$ a partir de un valor crítico de concentración ($x_c \sim 0.16 - 0.17$) de Sr, se produce una transición hacia un estado conductor (metálico), el cual permanece hasta que la concentración alcanza aproximadamente entre un valor de entre 0.5 y 0.6 [37], véase la figura 2.1.

La transición al estado metálico (M) en x_c viene acompañada de la aparición de un estado FM en el material ya que, una de las características fundamentales que comparten las manganitas es la estrecha correlación entre conductividad y magnetismo.

2.4.4 Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de las manganitas son debidas a las interacciones entre los espines de los iones Mn. Las interacciones entre los espines de dos Mn separados por un átomo de oxígeno (Mn-O-Mn) se denominan de superintercambio (SE), están controladas por el grado de solapamiento entre los orbitales d del Mn y los p del O y están regidas por las reglas de Goodenough-Kanamori [42]. Generalmente las interacciones $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ suelen ser de carácter AF mientras que las $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$ pueden ser FM o AF, como en el caso del LaMnO_3 donde ambas coexisten.

Particularmente interesante es el caso de la interacción $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{3+}$ en el que los dos iones Mn pueden intercambiar su estado de valencia mediante el salto simultáneo del electrón e_g del Mn^{3+} al orbital p del oxígeno y del orbital p del oxígeno al orbital e_g vacío del Mn^{4+} . Este mecanismo se denomina de doble intercambio (DE) y fue propuesto inicialmente por Zener [43] para explicar la fuerte correlación entre el ferromagnetismo y la conductividad eléctrica observada por Jonker y Santen en las manganitas de valencia mixta [44] hace ya más de medio siglo. El mecanismo de DE produce una fuerte interacción de carácter FM que, tal como demostraron posteriormente Anderson y Hasegawa [45], depende de la orientación relativa entre los espines de los dos iones Mn (ángulo θ). Así pues, la probabilidad de transición del electrón e_g entre el Mn^{3+} y el Mn^{4+} viene dada por la expresión $t_{ij}=t_0 \cos(\theta/2)$, la probabilidad es máxima cuando ambos espines son paralelos, es decir, interacción FM. Es importante señalar aquí que la dependencia angular de la interacción de DE ($\cos(\theta/2)$) es sustancialmente diferente de la de la interacción de intercambio ($\cos(\theta)$) y esta dependencia angular, junto con la competición entre interacciones DE (FM)-SE (AF) es la que explica el complejo diagrama de fases magnéticas que presentan las manganitas de valencia mixta.

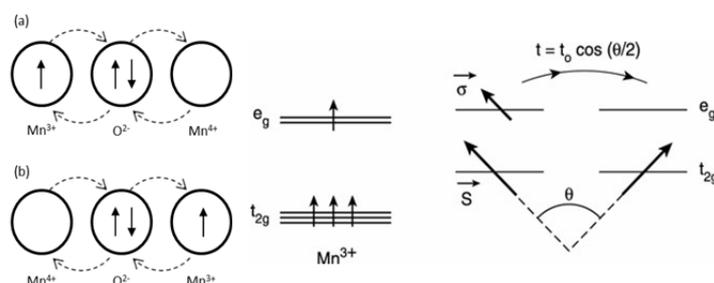


Figura 2.5: Representación esquemática de mecanismo de DE. (a) representa el comienzo del mecanismo cuando el electrón e_g se encuentra en el Mn izquierdo mientras el hueco se encuentra en el Mn derecho. Al final de mecanismo (b) ya se ha producido el DE. A la derecha se presenta una ilustración de la dependencia de la interacción de DE en la orientación relativa de los espines de los iones Mn.

2.4.5 Conducción eléctrica y orden de carga/orbital

Como hemos visto en el apartado anterior, el mecanismo de DE se basa en la transferencia de un electrón e_g del Mn^{3+} al Mn^{4+} y este es precisamente el mecanismo principal de conducción en las manganitas, razón por la que en estos compuestos existe una fuerte interrelación entre las propiedades eléctricas y magnéticas.

Cuando en el compuesto existe orden FM los electrones e_g se deslocalizan y el sistema se transforma en conductor (metálico). La estructura electrónica correspondiente a este estado FM y M es la que se muestra en la Fig. 2.6. Tal como puede apreciarse en la figura las sub-bandas de conducción espín-up y espín-down están claramente separadas por un gap de en torno al eV. La banda superior está totalmente vacía y por tanto los portadores de carga se mueven en la banda inferior y tienen todos espines paralelos, es decir, el sistema tiene

carácter semimetálico con polarización total de espín. Razón por la cual las manganitas son candidatos ideales para el desarrollo de la espintrónica.

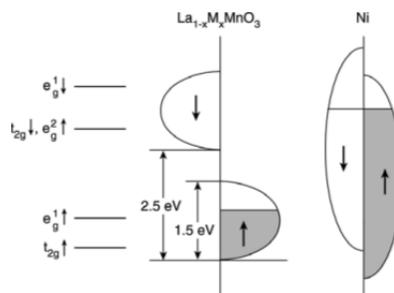


Figura 2.6: Diagrama de bandas correspondiente a $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. Se observa claramente la separación de las dos subbandas con diferente orientación de espín y, por tanto, el carácter semimetálico del compuesto con polarización total de los portadores de carga. Se muestra a la derecha el diagrama correspondiente a un metal (Ni) donde no existe el gap de separación entre las subbandas espín-up y espín-down y, por tanto, los portadores de carga tienen contribución de ambas subbandas.

Como se mencionó en 2.4.3, la estrategia normalmente utilizada para lograr el dopaje con huecos es sustituir parte, x , de iones La por un ión divalente, típicamente Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} , lo que da lugar a la formación de x iones Mn^{4+} para mantener la neutralidad eléctrica del compuesto. El estado FM más robusto (T_c más elevada) se obtiene para $x \sim 1/3$, las manganitas con dopajes inferiores a 0.5 ($x < 0.5$) tienen la banda de conducción más de medio llena (conducción por huecos) mientras que para dopajes superiores a 0.5 ($x > 0.5$) la banda está menos de medio llena (conducción por electrones). Para composiciones con $x > 0.5$ el número de enlaces DE FM disminuye al aumentar x mientras que aumentan las interacciones AF entre Mn^{4+} , lo cual provoca una progresiva localización de los portadores de carga. Para unos ciertos niveles de dopajes, tales como $x = 1/2, 1/4, \dots$ puede darse un ordenamiento de los iones $\text{Mn}^{3+/4+}$ en la estructura fenómeno que se conoce como orden de carga (CO) [46]. El orden de carga se da cuando la energía de interacción de Coulomb supera a la energía cinética de los portadores y tiene carácter aislante (CO-I) ya que los portadores de carga quedan bloqueados en unas determinadas posiciones de la red (ver figura 2.7). La aparición del estado CO-I se favorece cuando hay cationes de pequeño tamaño en las posiciones A de la estructura (por ejemplo Pr en lugar de La). La transición al estado CO-I es una transición de primer orden con un fuerte incremento de la resistencia.

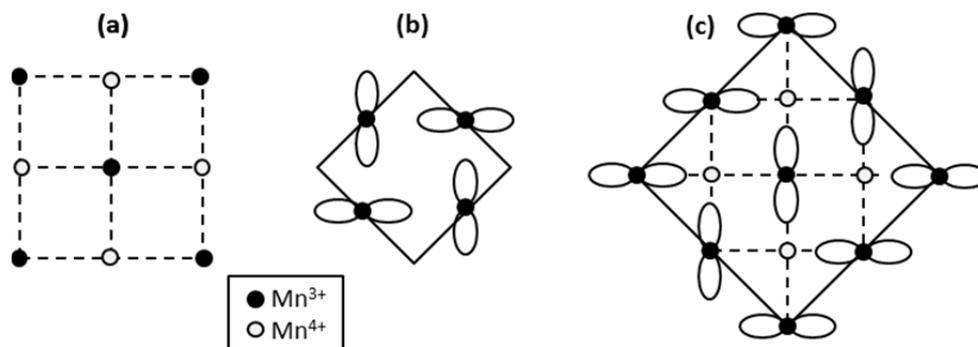


Figura 2.7: (a) Orden de carga del Mn^{3+} y Mn^{4+} en un cristal dopado con una concentración de $x = 1/2$. (b) orden orbital del orbital d_{z^2} en el Mn^{3+} con $x = 0$. (c) Orden orbital y de carga combinados con $x = 1/2$.

Dada la estrecha relación que existe entre espín, carga y red cristalina, la aparición de los estados CO-I puede dar lugar a la formación de orden orbital (OO), ya que carga y red están fuertemente acopladas a través del efecto Jahn-Teller [47]. Como ya se ha comentado, el

efecto Jahn-Teller distorsiona el octaedro MnO6 y rompe la degeneración orbital del doblete e_g favoreciendo la ocupación de los orbitales $3z^2-r^2$ o de los x^2-y^2 (ver figura 2.7).

Como se ha mencionado anteriormente el CO se da cuando la energía de interacción de Coulomb supera a la energía cinética de los portadores, por tanto puede destruirse si se logra aumentar la energía cinética de los portadores, por ejemplo mediante la aplicación de un campo magnético, dando lugar a un fuerte cambio de resistencia, i.e. una fuerte respuesta magnetoresistiva [48].

2.5 Fenómenos magnetoresistivos

El término magnetoresistencia (MR) se refiere al cambio relativo de la resistencia eléctrica de un material frente a la aplicación de un campo magnético externo. Usualmente, para cuantificar la magnetoresistencia se emplea una de las siguientes dos ecuaciones:

$$MR\% = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \times 100 = \left[\frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

$$MR\% = \frac{\Delta\rho}{\rho_H} \times 100 = \left[\frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_H} \right] \times 100 \quad (2.2)$$

Donde ρ_0 y ρ_H son los valores de la resistencia a una determinada temperatura en presencia y en ausencia de un campo magnético externo "H".

El valor de la magnetoresistencia puede ser positivo o negativo en función del a respuesta de la resistencia a la aplicación del campo magnético y, en general, la ecuación 2.1 se emplea con materiales que ofrecen un cambio del valor de resistencia de un factor 5 o mayor ante la aplicación del campo magnético. Esto se hace porque todos esos materiales se acercan al máximo valor de magnetoresistencia (100%) y, por tanto, entre ellos, la diferencia en el valor de MR se ve reducida décimas o, incluso, milésimas de un punto porcentual.

Todos los metales reflejan MR y dicho valor puede ser marcadamente alto o de tan sólo unos puntos porcentuales en función del tipo de material, la orientación o la magnitud del campo magnético aplicado [49]. Por ejemplo, un metal no magnético como el Au exhibe un valor bajo de MR pero, en cambio, dicho valor puede llegar a ser de hasta un 15% (calculado con la ecuación 2.1), cuando se trata de un metal ferromagnético como el Fe o el Co.

El fenómeno de la MR se clasifica con diferentes nombres en función del origen físico, o que dependa de las propiedades intrínsecas o extrínsecas del material. Por ejemplo, una propiedad intrínseca serían los valores de las constantes de anisotropía de material, las cuales dependen de la estructura cristalina, la composición o pureza del material mientras que, una propiedad extrínseca sería su coercitividad, la cual depende tanto de la microestructura del material como de su forma, no es lo mismo un hilo que una lámina delgada.

2.5.1 Magnetoresistencia gigante

La observación de la magnetoresistencia gigante (GMR) comenzó con el descubrimiento de una magnetoresistencia con un valor modesto a temperatura ambiente en tricapas del tipo Fe/Cr/Fe y multicapas del tipo Fe/Cr, ambas crecidas de manera epitaxial con una orientación (001) [50, 51]. Sin embargo, poco tiempo después se descubrió un gran valor de MR a temperatura ambiente en multicapas del tipo Co/Cu [52, 53], con lo cual, paso a denominarse magnetoresistencia gigante (GMR).

Fert y Campbell propusieron un mecanismo para explicar las propiedades de transporte de las multicapas formadas por capas intercaladas de metales ferromagnéticos y metales no magnéticos [54]. Para ello tomaron como elemento básico a la tricapa formada por el metal no

magnético dentro de dos metales ferromagnéticos y, analizaron las propiedades de transporte electrónico que atraviesa las tricapas apiladas.

Partiendo del hecho de que la longitud de coherencia del espín es de algunas decenas de nanómetros, la cual, es una distancia mayor que el espesor de la multicapa, entonces puede asumirse que la corriente eléctrica en la tricapa se realiza a través de dos canales paralelos: uno para los electrones cuya proyección del espín es hacia arriba (espín up) y otro para los electrones cuya proyección del espín es hacia abajo (espín down), espines que se simbolizan con \uparrow y \downarrow , respectivamente.

El otro elemento esencial que incorpora Fert y Campbell en su propuesta es que el valor de dispersión que experimentan los electrones al atravesar una capa ferromagnética depende de la orientación de su espín con respecto a la magnetización de dicha capa. Todo ello permite el empleo de un simple circuito de resistencias para explicar, de modo cualitativo, el fenómeno de la GMR. Este simple modelo predice que el valor de resistencia de las multicapas magnéticas es mayor cuando la magnetización de las capas es antiparalela, si se compara con el caso en que la magnetización de las capas es paralela.

Para conocer más detalladamente acerca del fenómeno de GMR remitimos al lector al extenso trabajo que Tsymbal y Pettifor realizaron acerca de este tema [55].

2.5.2 Magnetoresistencia colosal

En 1994 Jin y colaboradores descubrieron que al aplicar un campo magnético ($H \sim 5T$) cerca de la temperatura de Curie de una manganita del tipo $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, se obtenía un pico inusualmente alto en el valor de MR ($\Delta\rho/\Delta\rho_H \sim -1.3 \times 10^3$) [8].

En esta oportunidad, la presencia del campo magnético externo induce y luego estabiliza el orden magnético y, por tanto, la conductividad de la manganita cuando esta se encuentra ligeramente por encima de la temperatura de Curie y, por tanto, presenta, en ausencia de campo magnético ya sea una fase paramagnética y aislante o de cargas localizadas. De modo que el campo magnético externo induce la transición hacia el estado ferromagnético y metálico y, en consecuencia, una drástica caída de la resistencia eléctrica que indica la transición I-M inducida por el campo magnético. Evidentemente el valor máximo de esta respuesta se obtiene en las proximidades de T_C .

Debido a que el efecto magnetoresistivo descrito en el párrafo anterior es muy superior a la denominada magnetoresistencia gigante (véase la referencia [56]) entonces, dicho fenómeno pasó a llamarse magnetoresistencia colosal (CMR). Queda así claro que la naturaleza del fenómeno de CMR, transición I-M inducida por el campo, es completamente diferente de la del fenómeno de GMR.

2.5.3 Magnetoresistencia anisotrópica

Además del cambio de la resistencia eléctrica en función de la magnetización a una determinada temperatura, como en el caso de la GMR o la CMR, existen otros dos factores que también pueden cambiar la resistencia de una muestra ferromagnética en función del campo magnético aplicado. El primero de ellos es la temperatura y el segundo está relacionado con la orientación entre la magnetización y el flujo de la corriente eléctrica. Precisamente, el cambio de resistencia eléctrica en función de éste último factor es lo que se conoce como magnetoresistencia anisotrópica (AMR).

La AMR es una propiedad que presentan todos los metales ferromagnéticos y está relacionada con la diferencia entre los valores de la magnetoresistencia cuando la corriente

eléctrica es paralela a la magnetización (ρ_{xx}) y cuando la orientación de estas dos últimas es perpendicular (ρ_{xy}).

La AMR fue descubierta en metales ferromagnéticos por William Thomson en el año 1857 [57] sin embargo, con frecuencia resulta difícil analizar los trabajos sobre AMR realizados antes de 1945 porque hasta ese momento se confería poca importancia al valor de magnetoresistencia en el caso de que la magnetización y la corriente tuviesen orientación perpendicular.

Si definimos el valor de la AMR siguiendo el mismo patrón empleado para los otros fenómenos magnetoresistivos entonces construiríamos una ecuación que relacione la resistividad de la muestra en un estado desmagnetizado y en ausencia de campo magnético (ρ_{av}) con la resistividad de un estado donde la muestra se encuentra completamente magnetizada, es decir, como alguna de las siguientes dos ecuaciones:

$$\frac{\Delta\rho_{xy}}{\Delta\rho_{av}} = \frac{\Delta\rho_{xy}-\Delta\rho_{av}}{\Delta\rho_{av}} \quad \text{ó} \quad \frac{\Delta\rho_{xx}}{\Delta\rho_{av}} = \frac{\Delta\rho_{xx}-\Delta\rho_{av}}{\Delta\rho_{av}} \quad (2.3)$$

Donde ρ_{av} es aproximadamente: $\rho_{av} \equiv \frac{1}{3}\rho_{xx} + \frac{2}{3}\rho_{xy}$

Sin embargo, debido a que experimentalmente se mide la resistividad en ausencia de campo magnético pero no la del estado desmagnetizado, entonces resulta más conveniente definir el valor de la AMR con la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_{av}} = \frac{\Delta\rho_{xx}-\Delta\rho_{xy}}{\frac{1}{3}\rho_{xx}+\frac{2}{3}\rho_{xy}} \quad (2.4)$$

2.5.4 Magnetoresistencia túnel

Se denomina magnetoresistencia túnel (TMR) al cambio de resistencia que aparece en las uniones túnel magnéticas (MTJ) cuando la orientación relativa de la magnetización entre los dos electrodos cambia. Una MTJ es un dispositivo que está integrado por dos capas de material magnético (electrodos) separadas por una fina capa de material aislante (barrera), típicamente unos cuantos nm, a través de la cual los electrones pasan de un electrodo a otro por efecto túnel. La TMR es una consecuencia directa de del efecto túnel dependiente del espín y puede entenderse a través del modelo de Julliere [58]. El modelo de Julliere está basado en dos premisas: Se asume que la orientación del espín electrónico se mantiene en el proceso de túnel a través de la barrera, por lo tanto los procesos túnel de los electrones con espín up y down son dos procesos independientes y la conducción tiene lugar en dos canales (espín-up y espín-down) independientes. Por tanto, los electrones procedentes de un estado de espín en el primer electrodo sólo pueden tunelear a los estados libres del mismo estado de espín en el segundo electrodo (ver figura 2.8). La segunda premisa del modelo de Julliere asume que la conductancia para una orientación de espín determinada es proporcional al producto de la densidad efectiva de estados de los dos electrodos. Según el modelo de Julliere la TMR viene dada por la expresión: $TMR = (Rap - Rp)/Rap$ siendo Rap y Rp la resistencia cuando las magnetizaciones de los dos electrodos son respectivamente antiparalelas o paralelas. El valor de la TMR puede también escribirse en función de la polarización de espín de los dos electrodos (PI y Pr): $TMR = 2PIPr/(1 - PIPr)$. Queda claro de esta expresión que la TMR se hace infinita cuando $PI=Pr=1$, es decir, cuando ambos electrodos tienen polarización total de espín, i.e. carácter semimetálico. Se pone aquí de manifiesto el extraordinario interés de las manganitas para el desarrollo de este tipo de dispositivos.

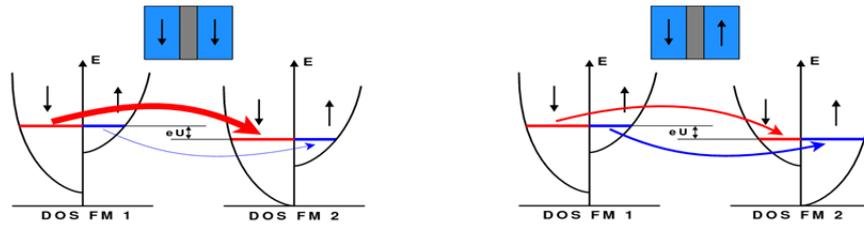


Figura 2.8: Ilustración de los dos canales de conducción en función de la orientación de espín en una MTJ. El estado de baja resistencia, a la izquierda, corresponde al caso en que las magnetizaciones de ambos electrodos son paralelas.

2.6 Referencias

- [1] T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. Khan, P. Nordblad, and P. Svedlindh, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4138 (1995).
- [2] D. Parker, V. Dupuis, F. Ladieu, J. Bouchaud, E. Dubois, R. Perzynski, and E. Vicent, *Phys. Rev. B* **77**, 104428/1 (2008).
- [3] C. Petit, A. Taleb, and M. Pileni, *Adv. Mater.* **10**, 259 (1998).
- [4] J. Bednorz and K. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [5] Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
- [6] Y. Tokura, *Phys. Today* **56**, 50 (2003).
- [7] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [8] S. Jin, T. Tiefel, M. McCormack, R. Fastnacht, R. Ramesh, and L. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [9] Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 3931 (1994).
- [10] E. Nagaev, *Phys. Rep.* **346**, 387 (2001).
- [11] J. Haeni, P. Irvin, W. Chang, R. Uecker, P. Reiche, Y. Li, S. Choudhury, W. Tian, M. Hawley, B. Craigo, A. Tagantsev, X. Pan, S. Streiffer, L. Chen, S. Kirchoefer, J. Levy, and D. Scholom, *Nature* **430**, 758 (2004).
- [12] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, and J. Triscone, *Annu. Rev. Condens. Matter. Phys.* **2**, 141 (2011).
- [13] A. Ohtomo and H. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
- [14] A. Gaviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, and J. Triscone, *Nature* **456**, 624 (2008).
- [15] N. Nagy, A. Deák, A. Hámori, Z. Hórvölgyi, M. Fried, P. Petrik, and I. Bársony, *Phys. Stat. Sol. (a)* **205**, 936 (2008).
- [16] T. P. Bigioni, X.-M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, and H. M. Jaeger, *Nature Materials* **5**, 265 (2006).
- [17] J. Sheu, C. Chen, P. Huang, and M. Hsu, *Microelectron. Eng.* **78-79**, 294 (2005).
- [18] S. Darling, N. Yufa, A. Cisse, S. Bader, and S. Sibener, *Adv. Mater.* **17**, 2446 (2005).
- [19] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, and P. Alivisatos, *Applied Physics Letters* **78**, 2187 (2001).
- [20] B. Korgel and D. Fitzmaurice, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3531 (1998).
- [21] M. Swihart, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **8**, 127 (2003).
- [22] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, and T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4630 (2007).
- [23] M. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3358 (2001).
- [24] P. Shah, B. Novick, H. Hwang, K. Lim, R. J. Carbonell, K., and B. Korgel, *Nano Lett.* **3**, 1671 (2003).
- [25] M. Ulmeanu, M. Zamfirescu, and R. Medianu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **338**, 87 (2009).

- [26] A. Deák, B. Bancsi, A. L. Tóth, A. L. Kovács, and Z. Hórvölgyi, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **278**, 10 (2006).
- [27] B. Kim, L. Tripp, and A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7955 (2001).
- [28] X. Lin, H. Jaeger, C. Sorensen, and K. Klabunde, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3353 (2001).
- [29] N. Shukla, E. B. Svedberg, and J. Ell, *Surface and Coatings Technology* **201**, 3810 (2006).
- [30] D. Norris, E. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, and L. Scriven, *Adv. Mater.* **16**, 1393 (2004).
- [31] C. Bonacina, S. Del Guidice, and G. Comini, *J. Heat Transfer* **101**, 441 (1979).
- [32] K. Birdi, D. Vu, and A. Winter, *J. Phys. Chem.* **93**, 3702 (1989).
- [33] C. Bourges-Monnier and M. Shanahan, *Langmuir* **11**, 2820 (1995).
- [34] J. Conway, H. Korn, and M. Fish, *Langmuir* **13**, 426 (1997).
- [35] E. Crafton and W. Black, *Int. J. Heat Mass Transf.* **47**, 1187 (2004).
- [36] N. Zhang and W. Yang, *Experiments in Fluids* **1**, 101 (1983).
- [37] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [38] K. Dörr, J. De Teresa, K. Müller, D. Eckert, T. Walter, E. Vlahov, K. Nekov, and L. Schultz, *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 7009 (2000).
- [39] L. Hu, Z. Sheng, X. Hu, R. Zhang, B. Wang, W. Song, and Y. Sun, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**, 175002 (2012).
- [40] J. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, New York: Wiley-Interscience, 1996.
- [41] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, New York: Academic, 1970.
- [42] J. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- [43] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [44] G. Jonker and J. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [45] P. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- [46] J. Cullen and E. Callan, *Phys. Rev.* **7**, 397 (1973).
- [47] K. Ahn and A. Millis, *Phys. Rev. B* **58**, 3697 (1998).
- [48] H. Kuwahara, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Science* **270**, 961 (1995).
- [49] A. Pippard, *Magnetoresistance*, Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
- [50] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [51] M. Baibich, J. Broto, A. Fert, F. Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzel, A. Friedrich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [52] S. Parkin, Z. Li, and D. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2710 (1991).
- [53] S. Parkin, R. Bhadra, and K. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2152 (1991).
- [54] A. Fert and I. Campbell, *J. Phys. F: Met. Phys.* **66**, 849 (1976).
- [55] E. Tsymbal and D. Pettifor, *Solid State Physics Vol 56*, ed. Ehrenreich H. and Spaepen F., New York: Academic, 2001.
- [56] S. Parkin, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **25**, 357 (1995).
- [57] W. Thomson, *Proc. Roy. Soc.* **8**, 546 (1857).
- [58] M. Julliere, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).

3

Autoorganización de NPs de Co sobre sustratos de interés tecnológico

- 3.1 Introducción
- 3.2 Caracterización de los sustratos
- 3.3 Síntesis y caracterización de las NPs
 - 3.3.1 Síntesis y caracterización de las NPs de Au
 - 3.3.2 Síntesis y caracterización de las NPs de Co
- 3.4 Autoensamblaje inducido por evaporación del solvente
 - 3.4.1 Autoensamblajes obtenidos con NPs de Au
 - 3.4.2 Autoensamblajes obtenidos con NPs de Co
- 3.5 Propiedades magnéticas de las estructuras autoensambladas
- 3.6 Conclusiones
- 3.7 Referencias

3

Autoorganización de NPs de Co sobre sustratos de interés tecnológico

3.1 Introducción

Dentro de este capítulo se presentará todo el esfuerzo que se dedicó a la nanoestructuración mediante la estrategia ascendente, mientras que, los capítulos siguientes se dedicarán a la nanoestructuración mediante la otra estrategia, la de tipo descendente. En éste capítulo realizaremos un estudio sistemático del autoensamblaje de nanopartículas (NPs) sobre los sustratos de interés tecnológico. Nos centraremos en mayor medida en el estudio del autoensamblaje con NPs magnéticas porque, precisamente, uno de los retos de hoy en día consiste en mejorar el control de la estructuras que obtienen con este tipo de NPs.

Las NPs magnéticas empleadas en esta tesis son de cobalto (Co) y, en general, todas las NPs empleadas aquí fueron sintetizadas en colaboración con el grupo liderado por el Prof. Víctor Puentes [1].

Si nos remontamos a sus inicios, desde los primeros experimentos, en el año 1995, el procedimiento de deposición más sencillo, y a su vez, el más utilizado para estudiar el autoensamblaje de NPs ha sido el siguiente: simplemente se deja evaporar una gota con el coloide de NPs que previamente se deposita cuidadosamente sobre una de las rejillas que típicamente se usan para el microscopio electrónico de transmisión (TEM) [2, 3]. Independientemente de si se trata de una rejilla para TEM o cualquier otro soporte sólido, a éste procedimiento se le conoce con el nombre de “*drop casting*”.

La versatilidad y el nivel de detalle que hacen de la técnica de TEM una buena herramienta de caracterización, tanto para observar el resultado del autoensamblaje como las NPs en sí mismas, contrastan con el limitado conjunto de superficies que pueden emplearse como soporte en las rejillas. Esto último se ha convertido en una importante limitación para el desarrollo de aplicaciones que emplean el autoensamblaje de NPs magnéticas porque se ha demostrado que, con este tipo de NPs, los resultados obtenidos con las rejillas de TEM no son fácilmente reproducibles cuando se utilizan sustratos de interés tecnológico [4].

Sin embargo, los primeros años de investigación, en los que se emplearon casi exclusivamente las rejillas de TEM, permitieron establecer las premisas que posibilitan la obtención de autoensamblados compactos y con orden de largo alcance a partir de un coloide con NPs. Posteriormente se demostró que esas premisas posee un carácter universal ya que, no dependen del procedimiento de deposición empleado. Estas premisas son las siguientes:

- i) La población de NPs en la disolución coloidal debe tener una alta homogeneidad de forma y una estrecha dispersión del tamaño (con una desviación estándar, con respecto al tamaño promedio, de menos del 13%) [5, 6].
- ii) Debe procurarse la estabilidad de las NPs en todo momento, es decir, tanto durante el tiempo que están dispersas como después del autoensamblaje y, en caso de ser necesario, debe emplearse cualquiera de las estrategias químicas conocidas para

evitar que: se aglomeren mientras se encuentran dispersas o, se degrade cualquiera de sus propiedades físicas o, se produzca coalescencia entre ellas [7].

- iii) Con la finalidad de minimizar la presencia de inestabilidades durante el proceso de autoensamblaje que pueden deteriorar la homogeneidad de la estructura final, debe procurarse que el solvente empleado sea el que ofrezca la mejor mojabilidad sobre la superficie escogida como sustrato [8].

Mientras que hoy en día ya contamos con dispositivos que sacan partido de las novedosas propiedades físicas del autoensamblaje de NPs no magnéticas, las razones que han impedido que pase lo mismo con las NPs magnéticas son básicamente tres: la primera de ellas, ya mencionada más arriba, se refiere al hecho que los buenos resultados alcanzados sobre rejillas de TEM no ha sido reproducidos sobre otro tipo de sustratos con interés tecnológico. De hecho, durante los últimos 10 años diferentes grupos de investigación han intentado trasladar los conocimientos adquiridos sobre las rejilla de TEM al caso de otros sustratos [8-12].

La segunda razón es que prácticamente hasta el año 2001 se descubrieron las primeras técnicas de síntesis que permitían obtener NPs magnéticas de calidad que cumplieren con la premisa i) [7, 13]. Sobre la tercera razón se hablará más detalladamente en los siguientes párrafos pero básicamente tiene que ver con las limitaciones inherentes de las NPs magnéticas a la hora de seleccionar la superficie para el autoensamblaje. Estas limitaciones están relacionadas con el hecho de que, si exceptuamos las NPs magnéticas que son un óxido magnético, las NPs magnéticas se oxidarían si se emplease la superficie del agua como soporte para el autoensamblaje y, en consecuencia, se deteriorarían sus propiedades físicas.

Por ejemplo, ya ha sido demostrado que, a pesar de estar recubiertas por un surfactante, las NPs de Co sufren una rápida oxidación al entrar en contacto con el agua [14]. Por tal motivo, todas aquellas estrategias alternativas de autoensamblaje como: la de Langmuir-Blodgett o Langmuir-Schaefer [15, 16], las cuales promueve el autoensamblaje en la intercara gas-líquido o, aquellas que lo hacen en la intercara líquido-líquido [17], son de uso problemático cuando se trata de NPs magnéticas. Exceptuando, como ya se mencionó, el caso de las NPs de óxidos.

Si nos restringimos a aquellas estrategias como en la que se deja caer la gota de coloide sobre el sustrato, es decir, donde se promueve el autoensamblaje en la intercara líquido-sólido, los diversos estudios demuestran que el autoensamblaje se realiza mediante un proceso complejo en el cual intervienen factores como: la interacción partícula-sustrato [8], la interacción partícula-partícula [18], la concentración inicial de la disolución [19], la polaridad eléctrica [20], velocidad [21] y condiciones de la evaporación del solvente [22] y como no, al tratarse de NPs magnéticas, también hay que incluir en la ecuación la interacción dipolar magnética entre NPs [23]. Por tanto, el hecho de que para el autoensamblaje sólo pueda emplearse estrategias gobernadas por un proceso complejo constituye esa tercera razón que justifica el lento progreso en el desarrollo de los procesos de autoensamblaje con NPs magnéticas.

A la hora de calificar cuales sustratos son los más idóneos para albergar las aplicaciones que sacan partido de las propiedades que ofrecen las estructuras ensambladas con NPs magnéticas, queda claro que gracias al gran control de los procesos de fabricación alcanzado por la industria de semiconductores, los sustratos que emplea dicha industria son, a priori, los primeros candidatos. Por tanto, nos propusimos emplear estos sustratos como soporte para nuestros experimentos de autoensamblaje.

El objetivo central de este capítulo consiste en buscar las condiciones físicas bajo las cuales se favorece el autoensamblaje espontáneo y con orden de largo alcance de NPs magnéticas sobre sustratos de interés tecnológico.

Hemos decidido observar el resultado de experimentos que se ejecutaron bajo diversas condiciones, las cuales van, desde cambiar únicamente el material del sustrato hasta, mantener un mismo tipo de material para el sustrato mientras se cambiaba sistemáticamente uno de los parámetros experimentales.

En concreto, además de observar las diferencias que resultan de emplear distintos tipos de sustratos, estudiaremos el efecto que tiene el cambio de dos de los parámetros físicos durante el proceso de evaporación del solvente: la concentración relativa del solvente en el aire y la temperatura del sustrato. Para cada una de las condiciones físicas exploradas se emplearan dos técnicas de deposición diferentes, pero ambas pertenecen al grupo de técnicas que promueve el autoensamblaje en la intercara líquido-sólido. Estas son: la técnica de deposición de gota (drop casting) y, la técnica de centrifugación (spin coating).

Adicionalmente, con la finalidad de conocer los efectos de la mojabilidad sobre el autoensamblaje sobre nuestros sustratos, además del coloide con NPs de Co, el cual es hidrofóbico, también se empleó un coloide hidrofílico con NPs de oro (Au).

3.2 Caracterización de los sustratos

La obtención de los sustratos con las dimensiones deseadas resulto sencillo gracias a que los tres sustratos de interés tecnológico utilizados en este estudio, a saber Si, SiO₂ y Si₃N₄, son ampliamente usadas en la industria de semiconductores. Los sustratos utilizados fueron obtenidos a partir de obleas de Si con dopaje tipo p de 150 mm de diámetro y 0.5 mm de espesor suministradas por el *Institut de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CSIC)*. Las obleas se cortaron para obtener sustratos de diferente superficie: 5 x 5 mm² y 10 x 10 mm², con un espesor de 0.5 mm.

El criterio empleado para seleccionar el tamaño de los sustratos fue el siguiente: las dimensiones del el sustrato más pequeño, es decir el de 5 x 5 mm², se corresponden con el tamaño de muestra máximo que permite nuestro magnetómetro SQUID (MPMS de Quantum Design), en tanto que las dimensiones del sustrato más grande, es decir el de 10 x 10 mm², corresponden con el tamaño de muestra máximo que permite nuestra plataforma de medidas físicas (PPMS de Quantum Design).

Para obtener los sustratos de Si simplemente se cortó la oblea con una sierra mientras que, para obtener los sustratos con las superficies de SiO₂ y Si₃N₄, primero se sometió la oblea a los procedimientos habituales empleados en la industria de semiconductores para crecer térmicamente y mediante deposición química de vapor (CVD), 100 nm de SiO₂ y 100 nm de Si₃N₄, respectivamente y, una vez concluido el crecimiento se cortaron las obleas siguiendo el mismo procedimiento empleado con las de Si.

Para asegurar que la superficie de todos los sustratos se conserva limpia después de que han sido cortados, se almacenaron dentro de una cámara en bajo vacío (0.1 mTorr) y baja humedad relativa (< 5%) hasta el momento del experimento.

Es importante mencionar que en para nuestros experimentos no se empleó ninguna de las técnicas destinadas a remover el óxido nativo (SiO_x) de la superficie en los sustratos de Si, por lo tanto, aunque aquí se continuará empleando el término de Si para esos sustratos en realidad la superficie donde se realiza el autoensamblaje está formada por el óxido nativo que crece en la superficie del Si.

Gracias a que los tres sustratos seleccionados poseen valores de mojabilidad diferente frente al agua y, teniendo en cuenta que, en general, el proceso de autoensamblaje de NPs depende de la mojabilidad [8], nuestros experimentos nos permitirán conocer si, en nuestro caso, la diferencia de mojabilidad de los sustratos es suficiente para modificar el resultado del autoensamblaje. La diferencia en el grado de mojabilidad de los sustratos se aprecia en la tabla

3.1, donde se presentan los diferentes valores del ángulo de contacto que se forma entre sus superficies y una gota de agua.

Superficie	Ángulo de contacto (°)
Si	22-40
SiO ₂	18
Si ₃ N ₄	40

Tabla 3.1: Valores del ángulo de contacto que se forma entre una gota de agua a temperatura ambiente y humedad relativa del aire de entre 50 y 70% y la superficie de los sustratos seleccionados [24-26].

Por otra parte, debido a que la mojabilidad no sólo depende del tipo de material sino que también depende de la rugosidad superficial [27], en aquellos experimentos donde se comparan los resultados obtenidos sobre un tipo de material se emplean sustratos que provienen de una misma oblea.

Para conocer la rugosidad de cada una de las superficies seleccionadas para el autoensamblaje se utilizó la técnica de microscopía de fuerzas atómicas (AFM). Las medidas fueron realizadas en atmosfera de nitrógeno y en la modalidad de no contacto con las siguientes condiciones: frecuencia de barrido de 1.1 Hz, 512 puntos de medición por línea de barrido y con valores de ganancia proporcional e integral de entre 30 y 60. Para más detalles acerca de las especificaciones y condiciones de uso del instrumento véase el apéndice dedicado a las técnicas experimentales (Apéndice A).

Para realizar la imagen topográfica se seleccionó la punta PPP-NCH de la compañía Nanosensors [28]. Entre las múltiples opciones de puntas que hay en mercado ésta punta resulta la más adecuada para nuestro caso por las siguientes razones: es una punta de gran versatilidad porque responde muy bien sobre un gran abanico de superficies diferentes, su pequeño radio de curvatura en el ápice (<7nm), junto con su alta frecuencia de resonancia (entre 204 y 497 kHz) hacen posible obtener imágenes con una gran resolución ya que, como es sabido, mientras mayor sea la frecuencia de resonancia y menor sea el radio de curvatura del ápice, mejor será la resolución de la imagen [29]. Dependiendo de la muestra, la amplitud de oscilación seleccionada para la adquisición de las imágenes fue de entre 0.4 y 0.5 V, lo cual se traduce en una amplitud de oscilación de la punta de entre 7 y 10 nm.

En general, cuando se utiliza la técnica de AFM, el valor obtenido de rugosidad superficial depende de las dimensiones del barrido. Adicionalmente, aún entre dos imágenes con las mismas dimensiones, el valor de la rugosidad superficial resulta diferente con puntas que no tengan un ápice con el mismo radio de curvatura [29]. Por tanto, la rugosidad superficial de cada tipo de superficie se obtuvo de la siguiente manera: se adquirieron tres imágenes topográficas para cada una de las siguientes dimensiones: 500 nm, 1000 nm, 3000 nm, 5000 nm, y 10000 nm de lado. Luego, este experimento se repitió con tres puntas diferentes, pero todas del mismo modelo (PPP-NHC). Finalmente, se calculó el valor de la rugosidad de cada material haciendo el promedio de todos los valores obtenidos con cada imagen.

En cada una de las imágenes, los valores de rugosidad promedio (R_a), desviación estándar de la rugosidad promedio (R_{rms}) y, la máxima diferencia de altura (R_{p-v}) se calcularon aplicando la función "rugosidad" de la aplicación WSxM (versión 5.0 develop 5.0) [30], véase la tabla 3.2. Ésta aplicación utiliza la siguiente ecuación para obtener el valor de la desviación estándar de la rugosidad con respecto a R_a :

$$R_{rms} = \left\{ \left[\sum_{i=1}^N (Z_i - R_a)^2 \right] / N \right\}^{1/2}$$

donde Z_i es la altura en cada punto de la imagen y N es el número de puntos totales.

Para evitar que la presencia de algún punto topográfico sin significado físico modificase la tendencia de los valores calculados, durante todo el barrido de la muestra se vigilaron cuidadosamente los valores de ganancia del sistema de retroalimentación del AFM para que la imagen reflejara fielmente su superficie. Por otra parte, para evitar que la presencia de deriva influyese en los cálculos de rugosidad, sólo se utilizaron para el cálculo aquellas imágenes obtenidas después de que el tubo de barrido piezoeléctrico había alcanzado la estabilidad.

Superficie	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	R_{p-v} (nm)
Si	0.25±0.04	0.34±0.04	6.3±0.04
SiO ₂	0.33±0.04	0.41±0.04	6.8±0.04
Si ₃ N ₄	0.35±0.04	0.43±0.04	7.0±0.04

Tabla 3.2: Rugosidad promedio definiendo el cero como el punto más bajo de cada imagen (R_a), desviación estándar con respecto a la rugosidad promedio (R_{rms}) y, diferencia máxima de altura entre dos puntos (R_{p-v}).

Antes de aplicar la función “rugosidad”, gracias al esmero empleado durante el montaje de la muestra con la finalidad de que su superficie quedase horizontal, la única operación que se requirió para recuperar la horizontalidad de la superficie fue la de sustraer línea a línea una ecuación de segundo orden. Esta operación, no depende del montaje de la muestra sino que es inherente al mecanismo de barrido que emplea nuestro instrumento.

En la figura 3.1 se muestra una imagen representativa de una de las superficies de interés tecnológico empleadas para el autoensamblaje de NPs.

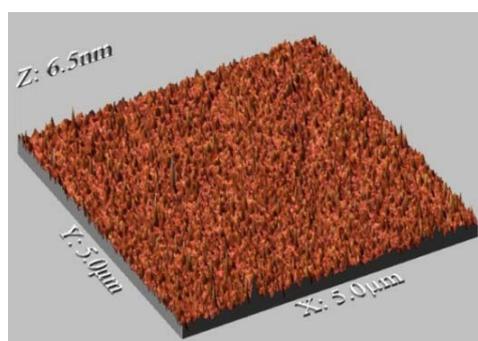


Figura 3.1: Imagen topográfica de AFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de un sustrato de Si con el óxido nativo en su superficie.

Además de los tres sustratos con interés tecnológico y las rejillas de TEM, a lo largo de esta tesis también se emplearon los siguientes sustratos: grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), mica, vidrio y, sustratos de Si cubiertos con una capa de carbón amorfo. Este conjunto de sustratos se emplearon de manera puntual en la fase de experimentación previa ya que, las propiedades físicas de sus superficies guardan gran semejanza con la de los soportes usados en las rejillas de TEM. De tal manera que esos sustratos son considerados buenos soportes intermedios para la transición que va desde las rejillas de TEM hasta los sustratos de interés tecnológico. De hecho, el crecimiento del carbón amorfo sobre los sustratos de Si se lleva a cabo mediante el mismo procedimiento empleado para crear los soportes de carbón para las rejillas de TEM.

Antes de depositar el coloide con las NPs, todos los sustratos se sometieron al siguiente procedimiento de limpieza: uno a uno se les depositan unas gotas de acetona y se hacen girar a 2500 r.p.m. durante 20 segundos, inmediatamente después se repite el mismo

procedimiento pero con unas gotas de etanol y, finalmente, para secar la superficie se empleó un flujo de gas nitrógeno de alta pureza.

3.3 Síntesis y caracterización de las NPs

Con la intención de comparar los autoensamblajes que se obtienen con dos coloides completamente diferentes se sintetizó uno hidrofílico compuesto de NPs de Au disueltas en agua y el otro hidrofóbico compuesto de NPs magnéticas de Co disueltas en Di-cloro benceno.

En términos prácticos, la técnica más conveniente para caracterizar el autoensamblaje de NPs es la microscopía electrónica de barrido (SEM). Esto se debe a la rapidez con la que es capaz de adquirir las imágenes junto con su gran rango de movimiento lateral, con lo cual es posible completar la primera inspección de una muestra (ya sea la de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ o $10 \times 10 \text{ mm}^2$) en menos de una hora. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el problema de acumulación de carga en las estructuras puede hacer que esta técnica resulte inservible. Esta es una posibilidad real cuando se trata del autoensamblaje de NPs porque, en general, durante el proceso de síntesis se agrega un surfactante para facilitar su dispersión y, este surfactante impide que la superficie de las NPs se toquen entre ellas y, más importante aún, que entren en contacto con la superficie del sustrato, lo cual hace que el conjunto tenga carácter de aislante eléctrico. Sin embargo, el hecho de que en trabajos anteriores se incluyan algunas imágenes de SEM de NPs autoensambladas nos invita a ser optimistas acerca de la viabilidad de dicha técnica [4, 11, 31, 32].

Para elegir el tamaño de las NPs de Au y de Co se siguió el siguiente criterio:

- Al contrario de lo que ocurre con las NPs magnéticas donde el valor del momento dipolar magnético aumenta con el diámetro, dicho valor es cero para el caso de las NPs de Au. Por lo tanto, podemos elegir un diámetro de NP que facilite la caracterización con la técnica de SEM sin el temor de se aumente demasiado el valor del momento magnético dipolar y aparezcan las indeseadas aglomeraciones de NPs dentro del coloide. De manera que, para las NPs de Au se eligió el mayor de los diámetros para el cual se conoce una técnica de síntesis capaz de cumplir con las tres premisas de la introducción. En este caso el diámetro elegido para las NPs de Au fue de 45 nm.
- En el caso de las NPs de Co, se eligió un tamaño de NP mayor que la resolución máxima del SEM ($\sim 4 \text{ nm}$) pero que, al mismo tiempo, fuese lo suficientemente pequeño para que las NPs conserven su carácter Superparamagnético (SPM) a temperatura ambiente. Por tanto, se eligió un tamaño de entre 7 y 10 nm de diámetro.

Tal como se ha mencionado en ésta sección, para caracterizar la morfología de la estructura autoensamblada se utilizará la técnica de SEM, para el control de calidad de las NPs, para estudiar la morfología individual, el diámetro promedio y, la desviación de tamaño de las NPs se utilizó la técnicas de TEM y, para conocer las propiedades magnéticas de los coloides de Co se empleó un magnetómetro tipo SQUID.

3.3.1 Síntesis y caracterización de las NPs de Au

A pesar de que la síntesis de NPs de Au se conoce desde tiempo muy antiguos, por ejemplo, se sabe que los antiguos romanos ya empleaban NPs de Au para dar color al vidrio y que, para el año 1857 ya Michael Faraday pudo realizar una evaluación científica de dicho color en función del tamaño promedio de las NPs [33], en todos los casos se trataba de coloides cuyas NPs poseían un diámetro menor que 20 nm. De hecho, no fue sino hasta el año 1973, cuando se descubrió el primer método de síntesis que generaba un coloide estable, con

una estrecha dispersión de tamaño (std. dev. <16%), una superficie suave, una buena esfericidad (elipticidad <1.3) y, un diámetro de NP de más de 20 nm [34].

En la década de 1990 que se introdujo el método denominado *crecimiento a partir de semillas* [35]. Éste método es el más usado actualmente cuando se requiere un coloide de NPs de Au con un diámetro promedio entre 20 y 120 nm que cumpla con las tres premisas mencionadas en la introducción de este capítulo.

En el método de crecimiento a partir de semilla, el proceso se inicia con la síntesis de NPs de tamaño pequeño (entre 5 y 10 nm de diámetro) pero bajo condiciones que hace que las NPs resultantes sean muy buena calidad, es decir, estrecha dispersión de tamaño (std. dev. <10%) y buena esfericidad. A estas NPs pequeñas se les denominan semilla porque posteriormente se someterán a unas condiciones que inhiben una nueva nucleación pero promueven su crecimiento.

A pesar del avance que representó el método de *crecimiento a partir de semillas*, controlar las condiciones que evitasen una nueva nucleación y al mismo tiempo promovieran el crecimiento no es una tarea simple. Por esta razón, en este trabajo, al igual que en muchos trabajos recientes, se utiliza una variante de éste método que se denomina “crecimiento paso a paso a partir de semillas” [36].

En esta variante se van añadiendo, de manera sucesiva, pequeñas cantidades de precursores al coloide con las NPs “semilla”, de manera que se tiene un mejor control de las condiciones del baño para promover el crecimiento pero evitar una nueva nucleación. Ésta variante ha demostrado muy buenos resultados en cuanto a la calidad de las NPs de Au (superficie suave, elipticidad <1.3 y std. dev. <15%) cuando el diámetro deseado de las NPs es de entre 5 y 50 nm [36].

El procedimiento de síntesis utilizado fue el siguiente: en un vaso de reacción redondo con tres bocas y 250 mL de capacidad se llevaron al punto de ebullición, al mismo tiempo que se agitaba, 2.2 mM de una solución acuosa de citrato de sodio en 150 mL de agua. Al momento que la solución acuosa de citrato de sodio comienza a hervir se inyecta rápidamente 1 mL de una solución acuosa 25 mM de HAuCl_4 , con lo cual, se obtiene una concentración final de Au en agua de 0.166 y, la relación de citrato de sodio/ HAuCl_4 es de 13.28. Con el agitador en marcha se espera hasta que la mezcla adquiere un color vino tinto, lo cual indica que la reacción para obtener las “semillas” ha finalizado. El tiempo necesario para que esta reacción se complete es de 3 minutos, aproximadamente.

Para conseguir que las NPs de Au “semillas”, de entre 4 y 5 nm de diámetro, crezcan hasta alcanzar los 50 nm de diámetro, se siguen los siguientes pasos: se espera a que la temperatura del coloide “semilla” descienda hasta los 90 °C y, en este punto, se toma una pequeña muestra (5 mL) que servirá para caracterizar el estado de partida de las NPs semilla. Se disminuye la temperatura del coloide hasta los 30 °C y, en este punto, se inyecta secuencialmente 60 mM de citrato de sodio en 4mL de agua y 25 mM de HAuCl_4 en 1mL de agua y, siempre con el agitador encendido, se espera hasta que el color del coloide deje de cambiar. Éste último procedimiento (representado con flechas horizontales en la figura 3.2) se repite seis veces. Entre algunos de éstos seis pasos de crecimiento se incluye un paso adicional en el que se toma una quinta parte de las NPs “semilla” (30 de los 150 mL y el cual viene representado con una flecha vertical y la notación 30/50 mL en la figura 3.2) y, se incorporan a una solución acuosa con una concentración 2.2 mM de citrato de sodio.

En aquellas etapas en donde se realiza la extracción de una quinta parte del coloide se incrementa la temperatura del mismo hasta los 90 °C y, alcanzada esta temperatura, se inyecta 25Mm de HAuCl_4 en 1mL de agua. Una vez que el coloide deja de cambiar de color, lo cual indica que la reacción ha terminado, se disminuye la temperatura nuevamente hasta los 30 °C.

El tiempo necesario para que se complete la reacción es de unos 3 minutos en los primeros pasos y pasa a ser de 5 minutos cuando el diámetro de las NPs superan los 30 nm de diámetro.

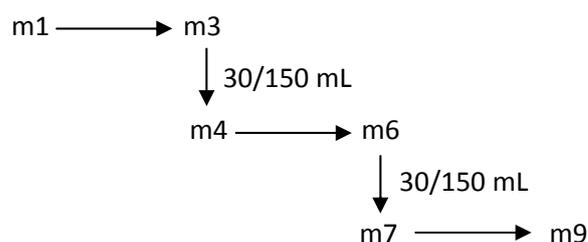


Figura 3.2: Diagrama del proceso de síntesis seguido para obtener NPs de Au con 50 nm de diámetro. El número que sigue a la letra “m” identifica el número del paso dentro del proceso.

Para caracterizar individualmente las NPs se utilizó la técnica de TEM. El soporte empleado fue el carbón amorfo, el cual se depositó sobre rejillas de Cu para TEM con patrón cuadrado (400 mesh). Para depositar las NPs se empleó la técnica de drop casting de la siguiente manera: se dejó descansar la rejilla, con la parte cubierta de carbón amorfo hacia arriba, sobre cuatro folios de papel adsorbente. Previamente, para garantizar una buena dispersión de las NPs se agitó el colide con un agitador mecánico 3 minutos y, al finalizar, se tomó con una pipeta una pequeña porción de la parte central del coloide (0.2 mL) y, posicionando la boca de la pipeta muy cerca de la rejilla de TEM (2-3 cm) se dejaron caer suavemente sucesivas gotas del coloide hasta que la gota sobre la rejilla crece lo suficiente para entrar en contacto con el papel adsorbente. De esta manera se consigue depositar sólo una pequeña capa delgada de coloide sobre la superficie de la rejilla. En este punto se cubre la muestra con un vaso de precipitado hasta que el solvente se ha evaporado por completo.

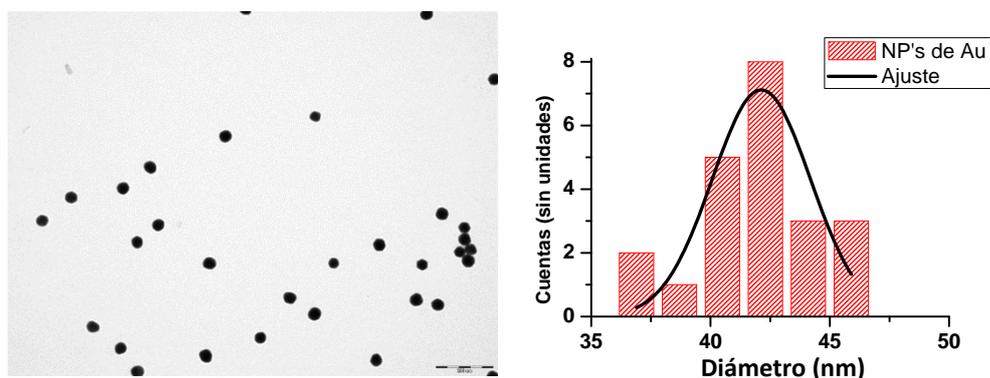


Figura 3.3: micrografía de TEM típica de las NPs de Au (izquierda) y el histograma del tamaño (derecha) con su correspondiente ajuste Gaussiano (línea negra superpuesta sobre el histograma). La barra de escala en la micrografía es de 200 nm.

La micrografía de la figura 3.3 es una muestra representativa de lo observado en el TEM, la barra de escala representa una longitud de 200 nm. La observación a simple vista de ésta micrografía aporta la información suficiente para conocer si el coloide cumple con gran parte de las premisas mencionadas en la introducción de este capítulo. Por una parte, se observa la buena esfericidad y baja rugosidad superficial de todas las NPs y, por otra parte, la presencia de NPs aisladas que conviven con agrupaciones de NPs indica que las NPs se encuentran bien dispersas en solución y que, los conglomerados se formaron durante el proceso de evaporación.

Desde el punto de vista cuantitativo, se utilizó la aplicación ImageJ para calcular, a partir de la micrografía de la figura 3.3, la mediana, el promedio del diámetro de las NPs, así como también las desviación estándar sobre el diámetro promedio [37]. El ajuste gaussiano del histograma de los diámetros se realizó con ayuda de la aplicación OriginLab [38]. En la tabla 3.3 se agrupan los resultados obtenidos con los cálculos y en la parte derecha de la figura 3.3 se

muestran tanto el histograma con la distribución del diámetro como el ajuste gaussiano obtenido.

Es necesario mencionar que para realizar los cálculos se descartaron las NPs que aparecen parcialmente debido a que se encuentran en el borde de la micrografía y, por la razón que se explicará en el párrafo siguiente, también se excluirán aquellas NPs que forman conglomerados. Por lo tanto, para los cálculos mostrados únicamente se tomaron las NPs individuales y contenidas completamente dentro de la micrografía.

El proceso de análisis de las imágenes se inicia con la importación de la micrografía mediante la aplicación ImageJ. Se decidió emplear esta aplicación en ella se incluye una rutina especialmente diseñada para realizar un análisis estadístico de partículas. Una vez que la micrografía ha sido importada, se fija la correspondencia entre los píxeles de la imagen y las dimensiones físicas (para ellos se utiliza la barra de escala de la micrografía). Antes de accionar la rutina dedicada al análisis estadístico, se hace una transformación de la micrografía (la cual se encuentra originalmente en escala de grises), a una escala de colores binarios (blanco y negro).

Debido a que la aplicación tiene dificultades para identificar por separado a las NPs de los conglomerados, se decidió descartarlas para los cálculos estadísticos. Después de aplicar todos los criterios de selección mencionados anteriormente, la población total de NPs que se tomó en cuenta para los cálculos fue de 22. En la tabla 3.3 se muestran los resultados obtenidos.

NPs	Diámetro esperado (nm)	Diámetro promedio (nm)	Mediana del diámetro (nm)	Ajuste gaussiano (nm)	Dev. Std. del diámetro promedio (%)
Au	45	41.9	42.1	42.1	5.9

Tabla 3.3: Resultados de los cálculos realizados sobre las NPs de Au de la micrografía de la figura 3.3 que cumplen con los criterios mencionados en el texto.

Si partimos del hecho de que todo el Au del HAuCl_4 pasa a ser parte de una NP de Au, tomando en cuenta que en dos oportunidades se extrajo una quinta parte del coloide y, tomando que el diámetro de todas las NPs es igual al valor promedio, se obtiene que la concentración del coloide debe estar entre 10^{10} y 10^{11} NPs por mL.

3.3.2 Síntesis y caracterización de las NPs de Co

Para conseguir NPs de Co que cumplieren con las premisas mencionadas en la introducción de éste capítulo y que, al mismo tiempo, tuviesen un diámetro promedio de entre los 7 y 10 nm, se utilizó el método de síntesis descrito en la Ref. [7].

En resumen, el procedimiento de la síntesis es el siguiente: primero se degasifica 0.2 g de óxido de tri-n-octilfosfina en un vaso de reacción redondo con tres bocas a 50 °C y luego, se incorpora una mezcla de 0.1 g de ácido oleico en 15 mL de diclorobenceno deshidratado (DCB). La disolución de los dos surfactantes se calienta hasta alcanzar el punto de reflujo (182 °C). En este punto se inyecta lo más rápido posible 0.52 g del precursor (di-cobalto octacarbonilo) en 3 mL de DCB. La pirolisis se realiza al instante y la reacción se completa cuando la solución alcanza un color ocre oscuro, el cual se alcanza a los 15 minutos aproximadamente y, alcanzado éste punto, se deja enfriar la muestra hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Todo el proceso de la síntesis se realiza en atmósfera de Ar y con el agitador magnético girando a una velocidad media. Tomando como cierto que todo el Co introducido en el reactivo consigue ser parte de una de las NPs de Co y, a partir del número de átomos de Co por

celda unidad y la cristalinidad de las NPs, se obtiene que para diámetros de NPs de entre 7 y 10 nm la densidad del coloide es del orden de 10^{16} NPs por mL.

Durante el tiempo que el coloide alcanza la temperatura ambiente se prepara el envase donde se almacenará. Todos los envases destinados a almacenar las diferentes síntesis se prepararon de la misma manera. Los envases elegidos son viales de vidrio con una capacidad de 32 ml que poseen boca roscada y, cierran herméticamente con tapas de plástico que incorporan un sello de Teflón®. La preparación del vial donde se almacena el coloide se realiza con la intención de evitar la oxidación de las NPs de Co durante el tiempo de almacenamiento. Para ello, primero se cierra el vial herméticamente y luego se perfora con dos jeringas, una por donde entra un flujo de gas Ar o la otra por donde sale expulsado. Este montaje permite mantener una atmósfera de gas inerte dentro del envase durante todo el proceso de trasvase y, más importante aún, consigue que el coloide permanezca en esa atmósfera durante su almacenamiento (Ar vol. > 99.9 %).

Una vez que el coloide alcanza la temperatura ambiente, se utiliza una jeringa para pasar el coloide del vaso de reacción al vial. Éste procedimiento se repite hasta que en el vaso de reacción sólo quedan 5 mL de coloide, aproximadamente. En este punto se retiran las dos jeringas destinadas a crear un flujo de gas Ar, con lo cual el coloide queda herméticamente cerrado en una atmósfera de gas inerte. Los aproximadamente 5 mL del coloide que hemos dejado en el vaso de reacción se almacenarán en un vial más pequeño y servirá para realizar los experimentos de caracterización del coloide.

A pesar de que el sello hermético de los viales impide el contacto del oxígeno atmosférico con el coloide, para garantizar que esto no ocurre los viales se introducen dentro de una campana hermética que se encuentra llena con gas Ar (Ar vol. > 99 %) y allí, será su lugar definitivo de almacenamiento hasta el momento de los experimentos. De ésta manera se garantiza que el oxígeno ambiental no entre en contacto con el coloide y, por tanto, se evita la oxidación de las NPs. Es importante resaltar que todo este esfuerzo destinado a impedir el contacto del oxígeno atmosférico con el coloide es por mera precaución ya que se ha demostrado que las NPs obtenidas con este procedimiento no muestran signos de oxidación aún después de haber sido expuestas durante semanas al ambiente [13, 39].

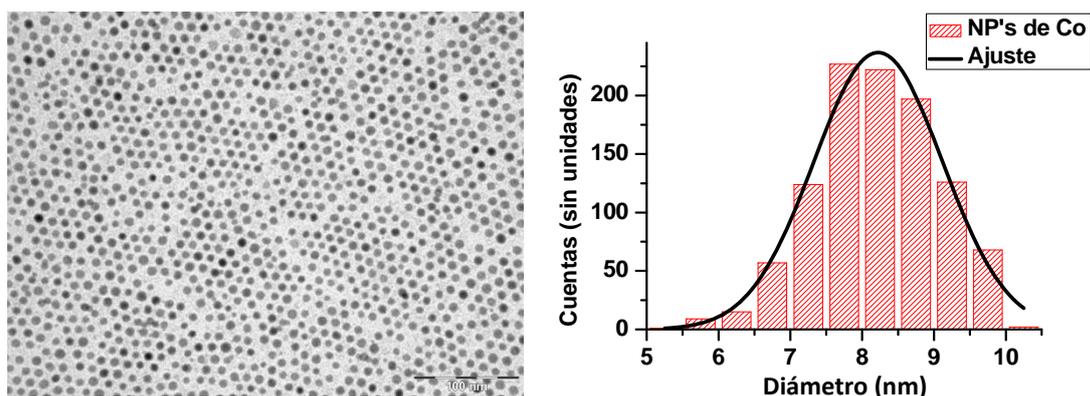


Figura 3.4: micrografía TEM e histograma del diámetro de las NPs de Co con su correspondiente ajuste Gaussiano. Para la distribución de tamaño se tomaron las NPs en micrografía de TEM. La barra de escala de la micrografía es de 100 nm.

En la figura 3.4 se puede apreciar una micrografía de TEM de las NPs de Co obtenidas con el procedimiento de síntesis descrito. Ésta micrografía es representativa de lo observado a todo lo largo de la rejilla de TEM y, para depositar las NPs sobre la rejilla se utilizó el mismo procedimiento que fue empleado para las NPs de Au. La primera apreciación que resulta de la observación de la rejilla es la buena homogeneidad del tamaño y forma de las NPs, las cuales, forman una monocapa con evidencias claras de atoensamblaje de las NPs. Igual que en

resultados previos obtenidos con NPs de Co, el autoensamblaje es de tipo hexagonal y el grado de compactación entre las NPs no es constante en toda la superficie.

Siguiendo el mismo procedimiento empleado para las NPs de Au, a partir de la micrografía de TEM se ha hecho un estudio cuantitativo acerca de la calidad de las NPs. Para realizar el estudio se empleó la micrografía de la figura 3.4 y, en la parte derecha de esa misma figura se presenta el histograma de diámetros de NPs con su respectivo ajuste gaussiano. En esta oportunidad la población de NPs de Co sobre la cual se realizaron los cálculos y el ajuste fue de 1048 NPs. En la tabla 3.4 se muestran los resultados estadísticos que se obtuvieron con los cálculos.

NPs	Diámetro esperado (nm)	Diámetro promedio (nm)	Mediana del diámetro (nm)	Ajuste gaussiano (nm)	Std. Dev. del diámetro promedio (%)
Co	7-10	8.2	8.1	8.2	9.5

Tabla 3.4: resultado de los cálculos estadísticos realizados con las NPs de Co a partir de la micrografía de TEM de la figura 3.4.

Es importante mencionar que el procedimiento de síntesis descrito se repitió en diez oportunidades y, en nueve de ellas, el diámetro promedio de las NPs estuvo dentro del rango deseado (7-10 nm) y que, en todos los casos, la desviación estándar con respecto al diámetro promedio no superó el 12%.

A partir del patrón de difracción de rayos X se demostró que la estructura cristalina de las NPs de Co obtenidas mediante nuestra síntesis es similar al de la fase β del manganeso y, sus descubridores la denominaron fase ϵ -Co [13, 40]. Estudios preliminares han demostrado que igual que las dos fases comúnmente conocidas para el Co a presión ambiental: la que posee estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) y, la que posee estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), la fase ϵ -Co también es un material con magnetismo débil con un valor estimado de anisotropía magnetocristalina a temperatura ambiente de 1.5×10^6 erg/cm³ [13].

Sin embargo, desde el punto de vista del autoensamblaje de NPs, el magnetismo débil de nuestras NPs resulta ser una ventaja por dos razones: en primer lugar, la interacción dipolar entre las NPs es menor, por lo cual, disminuye la tendencia a formar aglomerados tanto en solución como durante el autoensamblaje de las mismas y, en segundo lugar, las NPs son más estables durante el proceso de síntesis y, por lo tanto, se facilitan los procesos de selección de tamaño. Adicionalmente, si se desea aumentar el magnetismo de las NPs, la fase hcp del cobalto puede ser recuperada calentando la fase ϵ -Co por encima de los 300 °C.

Propiedades magnéticas del coloide con NPs de Co:

Para la caracterización de las propiedades magnéticas de las NPs de Co se empleó un magnetómetro SQUID (para más detalles del instrumento utilizado remitimos al lector al apéndice de esta memoria).

Debido a que las NPs en el coloide son libres de moverse, para que los resultados obtenidos puedan ser analizados con el modelo de NPs fijas no interactuantes de Stoner-Wohlfarth, se debió cambiar el medio de dispersión por otro que las mantuviese inmóviles. Para conseguir este propósito se empleó el siguiente procedimiento: se depositaron 4 gotas del coloide (~0.1 mL) sobre un vidrio de reloj cubierto con 10 g de parafina a temperatura ambiente y, una vez que se ha evaporado el solvente, la parafina (con las NPs) se retira del vidrio de reloj con una espátula de plástico y se introduce en una capsula porta muestras de silicona. Este procedimiento se aplicó para todas las muestras que se introdujeron en el magnetómetro.

Se midió la magnetización (emu/cm^3) de una muestra a partir de una temperatura de 50 K mientras se aplicaba un campo magnético de 100 Oe y se incrementaba la temperatura a un ritmo constante (0.5 k/min) desde los 10 K. Algunas mediciones se realizaron después enfriar la muestra en ausencia de campo magnético (ZFC) mientras que, otras se realizaron después de enfriar la muestra aplicando un campo magnético de 100 Oe (FC).

Adicionalmente, también se realizaron curvas de magnetización en función del campo magnético a una temperatura fija (curvas de histéresis). Para evitar que los fenómenos de memoria y/o desplazamiento de la magnetización con respecto a campo cero (Exchange Bias) puedan influir en las curvas de histéresis, antes de realizar cada curva se calentó la muestra hasta los 350 K, la cual es una temperatura que está muy por encima de la temperatura de Néel de cualquiera de los óxidos binarios de Co.

El comportamiento de las curvas de la izquierda en la figura 3.5 se justifica de la siguiente manera: la curva de ZFC comienza con una magnetización cercana a cero porque a esa temperatura (50 K) la orientación de los momentos magnéticos de las NPs en una muestra enfriada en campo $H=0$ es aleatoria. Sin embargo, la magnetización aumenta a medida que la energía térmica aumenta porque está “desbloquea” los espines y, en consecuencia, un número cada vez mayor de espines pueden alinearse en la dirección del campo aplicado. El incremento de la magnetización sigue la misma tendencia en función de la temperatura hasta que alcanza un máximo, el cual se emplea para definir la temperatura de bloqueo (T_b). Por encima de T_b la curva sigue el mismo comportamiento de un material paramagnético ya que, a esas temperaturas la energía térmica es lo suficientemente elevada para inducir desorden en los espines y, en consecuencia, disminuye la alineación neta de los espines respecto al campo magnético, véase la figura 3.5(a).

Por su parte, la curva de FC comienza con un valor máximo de magnetización a bajas temperaturas (50 K) gracias a que los momentos magnéticos de las NPs son orientados durante el enfriamiento por efecto del campo magnético aplicado, es decir, el momento magnético de cada NP se encuentra bloqueado en la dirección del campo magnético aplicado. A medida que la temperatura aumenta también se incrementa la energía térmica que progresivamente desbloquea los momentos magnéticos y, por tanto, la curva de magnetización en función de la temperatura disminuye. La magnetización disminuye a un mismo ritmo en función de la temperatura hasta que se alcanza la T_b , a partir del cual lo hace a un ritmo ligeramente menor y donde la curva de FC sigue la misma tendencia de la curva ZFC, véase la figura 3.5 (b).

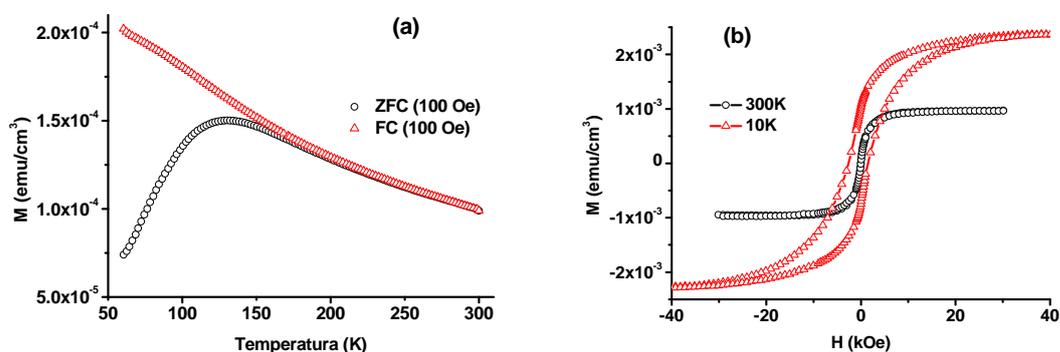


Fig. 3.5: Curvas de ZFC (o) y FC (Δ) de NPs de Co de diámetro promedio de 7.4 nm absorbidas en parafina (a) y, curvas de la magnetización a 300 (o) y 10 K (Δ) en función del campo magnético (b).

Asumiendo que las NPs no interactúan entre si, el valor de la energía de anisotropía (K_a) puede ser calculado a partir del valor de la temperatura de bloqueo empleando la ecuación: $K_a = 30kT_b/V$. Por tanto, con el valor de T_b que se extrae de la curva de ZFC ya que, este coincide con el máximo de la curva (130 K en la figura 3.5) y, con el valor para el diámetro promedio de

las NPs que se extrae de las micrografías de TEM (7.4 nm), entonces se obtiene un valor de la constante de anisotropía de $2.6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Esto permite afirmar que las NPs están formadas por Co puro ya que el valor obtenido es muy cercano al que corresponde con un cristal masivo de cobalto con fase cristalina fcc ($2.7 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) [41].

Adicionalmente, en la misma figura 3.5(b) también se presentan, una vez sustraída la contribución diamagnética, dos curvas de histéresis medidas a dos temperaturas diferentes. Ambas curvas reflejan el comportamiento típico que siguen las NPs superparamagnéticas débilmente interactuantes. La curva medida a 10K muestra una pequeña histéresis pero esta histéresis es cada vez menor a medida que se aumenta la temperatura (estos resultados no se presentan en la figura), de manera que, a mayor temperatura se va imponiendo progresivamente la energía térmica sobre la débil interacción magnética entre las NPs.

Continuando con el análisis de las curvas de histéresis, el campo coercitivo (H_c) de la curva tomada a 10 K es de 2 kOe, aproximadamente y, la relación entre la magnetización remanente y la relación de saturación (M_r/M_s) es de 0.5, en concordancia con las predicciones del modelo de Stoner-Wohlfarth para partículas no interactuantes. En cambio la curva obtenida a 300 K no presenta histéresis, lo cual concuerda con el comportamiento típico de un sistema superparamagnético.

3.4 Autoensamblaje inducido por evaporación del solvente

Con la finalidad de asegurar la buena dispersión de las NPs, antes de cada deposición se agitó el envase con el coloide por tres minutos con un agitador de movimientos circulares y, posteriormente se extrajo del centro del líquido un volumen equivalente a cuatro gotas con una pipeta ($\sim 0.1 \text{ mL}$). Acto seguido, se volvió a cerrar el envase con la finalidad de minimizar el contacto del oxígeno atmosférico con el coloide. Independientemente de la técnica de deposición a emplear, desde la pipeta se dejaron caer suavemente y a poca distancia del sustrato (aproximadamente 1 cm) una o varias gotas del coloide.

Previamente, los sustratos fueron extraídos de su lugar de almacenamiento (véase la sección 3.2) y, se prestó especial atención en que, para el momento de la deposición, la superficie de cada uno de ellos estuviese completamente horizontal.

En aquellos casos en los que se empleó la técnica de centrifugado, los sustratos se encontraban sujetos al eje de giro de la centrifugadora para el momento de la deposición, de manera que estuviese todo preparado para iniciar el programad e centrifugación una vez que ha sido depositado el coloide. El programa de centrifugación empleado con esta técnica fue el siguiente: un minuto de centrifugación a 6000 revoluciones por minuto (rpm) con un tiempo de 5 segundos tanto para la etapa de aceleración como la de frenado.

3.4.1 Autoensamblajes obtenidos con NPs de Au

La deposición del coloide con NPs de Au se realizó sobre los tres sustratos mencionados previamente (Si, Si_3N_4 y SiO_2). Los tres sustratos de $5 \times 5 \text{ mm}^2$, uno de cada tipo de superficie, se colocaron con una separación de entre 10 y 15 mm entre si dentro de una campana de extracción de gases. El experimento consistió en depositar, a temperatura ambiente, una gota del coloide sobre cada uno de ellos y esperar hasta que el solvente se evaporase completamente.

El tiempo de evaporación del solvente fue de 3 horas, aproximadamente, para los tres sustratos. Durante este tiempo se observó que la gota de coloide sigue el comportamiento típico de un proceso de evaporación de dos etapas: una primera etapa, con una duración aproximada de una hora, donde la base de la gota permanece anclada a la superficie mientras

se reduce el ángulo de contacto y, una segunda etapa, en la que se mantiene el ángulo de contacto pero decrece el área de la base de la gota.

El resultado del experimento, observado mediante la técnica de SEM, resultó ser similar en cada una de las tres superficies analizadas y puede ser descrito de la siguiente manera: tal como se muestra en la figura 3.6(a), las NPs de Au se concentran formando un anillo a lo largo del perímetro donde se mantuvo anclada la gota durante la primera etapa de la evaporación y, en cambio, dentro del anillo, las NPs se presentan en menor cantidad y de manera individual o en grupos de menos de 50 NPs, véase las figuras 3.6(b) y 3.6(c).

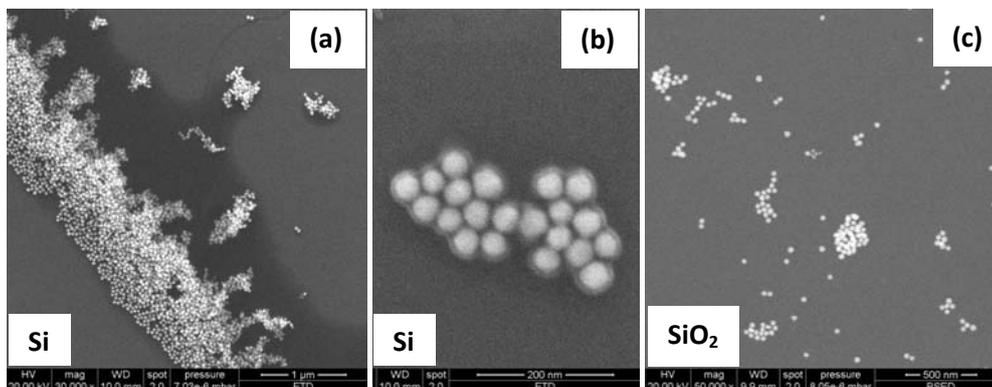


Figura 3.6: Autoensamblaje del coloide con NPs de Au a temperatura ambiente sobre Si y SiO₂. Las imágenes de SEM son representativas de lo observado sobre las tres superficies analizadas: imagen del anillo formado por NPs en la línea de anclaje de la gota (a) y de dos zonas dentro del anillo (b) y (c).

Resultados similares a los mostrados en la figura 3.6, en los que se observa la acumulación de NPs a lo largo de la línea de contacto inicial de la gota y el sustrato, ya han sido reportados en la última década para el caso de coloides que contienen micropartículas (partículas cuyo diámetro promedio va desde los 100 nm hasta los 1000 nm). Adicionalmente, en esos resultados también se propone que el origen de la formación de esos anillos son las inestabilidades que se generan durante la evaporación del solvente cuando éste no posee una buena mojabilidad sobre el sustrato, es decir, que presentan un ángulo de contacto mayor a 5%. A su vez, sus autores concluyen que los anillos se produce independientemente del material del que estén hechos las NPs, siempre y cuando la concentración del coloide sea menor que 10¹⁴ NPs por ml [42-44].

Aunque aún no ha sido demostrado, gracias a las similitudes que guarda el empaquetamiento de las NPs en el anillo con los observados en micropartículas, podemos inferir que el buen empaquetamiento se produce gracias a la estrecha dispersión de tamaño de las NPs, véase la figura 3.6(a). En ésta misma figura también podemos apreciar que el anillo se encuentra formado por al menos dos capas de NPs.

Tal como se aprecia en las otras dos imágenes de la figura 3.6, la presencia de NPs individuales conviviendo con NPs empaquetadas indica por una parte que, las NPs se encuentran bien dispersas en el coloide y, por otra parte, que durante la evaporación las NPs tienen la movilidad suficiente para moverse sobre la superficie del sustrato y autoensamblarse. La presencia de estructuras autoensambladas en forma de monocapa como la mostrada en la imagen 3.6(b) demuestra claramente que en nuestro caso, el proceso de autoensamblaje se realiza mediante el empaquetamiento de NPs que se mueven sobre la superficie del sustrato durante la evaporación del solvente ya que, cuando los empaquetamientos se producen en solución, éstos suelen presentarse en forma de agregados tridimensionales.

3.4.2 Autoensamblajes obtenidos con NPs de Co

El objetivo principal de esta sección es el de conseguir estructuras autoensambladas de NPs de Co sobre sustratos de interés tecnológico y que, a su vez, éstas sean homogéneas y con orden de largo alcance.

La estrategia a seguir consiste en estudiar y comparar las estructuras autoensambladas que resultan de depositar un mismo coloide bajo diferentes condiciones físicas y diferentes sustratos. En concreto, estudiaremos los efectos de la temperatura del sustrato sobre el resultado del autoensamblaje y, adicionalmente, también compararemos entre sí dos de las técnicas más empleadas para el autoensamblaje de NPs magnéticas: las de *drop casting* y *spin coating*.

Hoy en día es comúnmente aceptado que además de la temperatura del sustrato [22], existen otros parámetros físicos como: la concentración relativa de vapor del solvente en el aire [45], el tipo de solvente empleado [46] o, la concentración inicial de NPs [47], que también influyen sobre el grado de orden de las estructuras autoensambladas. Por tanto, antes de pasar a la descripción detallada de los experimentos, es conveniente evaluar la importancia que tienen estos otros parámetros en nuestro caso particular.

En primer lugar evaluaremos la influencia de la concentración relativa de vapor del solvente durante la evaporación. En general, este valor se modifica para graduar el tiempo total de la evaporación, de manera que con mayores valores de concentración relativa se disminuye la velocidad de evaporación y viceversa. Este parámetro tiene relevancia cuando el solvente del coloide es un líquido volátil como un alcano (heptano, hexano, octano, decano, dodecano). En esos casos, los cálculos entrópicos predicen que si se considera a las NPs como “esferas duras”, a partir de un cierto valor de fracción volumétrica de NPs, la cristalización es la fase que resulta energéticamente más favorable y, por tanto, incrementando el tiempo que tarda la cristalización se les otorga mayor tiempo a las NPs para incrementarse y todo ello, da lugar a un mejor empaquetamiento de NPs. En nuestro caso, al tratarse de un solvente (Diclorobenceno) con alto punto de evaporación (181 °C), el tiempo total de evaporación es al menos 30 veces mayor, si se compara con el que se obtiene con los alcanos, por lo tanto, el parámetro físico de la concentración relativa del solvente no es de mayor importancia para nuestro caso.

Continuando con el efecto que tiene el tiempo de evaporación sobre el autoensamblaje de NPs, al observar algunas de nuestras muestras con un microscopio óptico pudimos constatar que después de que transcurren tres minutos de la deposición se comienzan a nuclear y emitir burbujas desde la superficie del sustrato, las cuales, inducen un nivel de estabilidad en el coloide capaz de provocar movimientos de avance y retroceso de la línea de anclaje de la gota. No se han encontrado resultados previos en la literatura que mencione esta observación nuestra pero, independientemente de esto, el experimento demuestra que los tiempos de evaporación excesivamente largos también pueden ser perjudiciales para la estabilidad del proceso de evaporación y, en consecuencia, deteriorar el orden del empaquetamiento de las NPs.

Evaluando ahora la influencia del tipo de solvente sobre el resultado del autoensamblaje, los diversos estudios previos realizados con coloides sintetizados bajo el mismo procedimiento han demostrado que con ese solvente se pueden obtener autoensamblajes compactos [7, 13]. Por tanto, no es necesario cambiar el solvente empleado para la síntesis para conseguir un buen empaquetamiento de las NPs.

Finalmente, el último parámetro que queda por evaluar es el de la influencia de la concentración del coloide sobre el grado de orden del autoensamblaje. Experimentos recientes han demostrado que en realidad, el parámetro que juega un papel prominente no es

la concentración sino el valor de la fracción entre el volumen de las NPs depositadas y la superficie cubierta al momento de la deposición [48]. Por tanto, a menos que se diga lo contrario, la concentración empleada en nuestros experimentos será la que resulta al final del proceso de síntesis (véase la sección 3.3.2).

Un parámetro adicional del que todavía no se conoce su repercusión sobre el resultado del autoensamblaje pero que, será tomado en cuenta en nuestros experimentos, tiene que ver con la relación de dimensiones entre el área del sustrato y el área de contacto de la gota. Un recurso simple que emplearemos en nuestros experimentos consiste en seleccionar un área de sustrato con valor similar al área de contacto de la gota se consigue reducir las inestabilidades que deterioran la calidad del autoensamblaje ya que, se disminuye el tiempo que dura la segunda fase de la evaporación, durante la cual se producen inestabilidades producto de los desplazamientos de la línea de anclaje de la gota [49].

Esto es posible gracias a que la fuerza de anclaje de la gota es mayor cuando la línea de anclaje coincide con el borde de un sustrato, si se compara con la fuerza que se establece al interior del sustrato y, por tanto, al emplear este recurso se consigue aumentar el tiempo de la primera de evaporación y, en consecuencia disminuye el tiempo de la segunda fase de evaporación las dos fases de la evaporación. Para tener mayor información acerca del proceso de evaporación de una gota sobre un sustrato y, en particular, sobre el caso en que la gota se ancla sobre uno de los bordes de un sustrato, véase las referencias [50, 51] y [52], respectivamente.

La revisión realizada en los párrafos anteriores de tres de los parámetros que, en general, influyen en el resultado del autoensamblaje, nos permite afirmar que ninguno de ellos tiene un peso decisivo para nuestro caso de estudio y que, en cambio, un parámetro que no ha sido investigado sistemáticamente hasta ahora y que sí puede influir en el autoensamblaje es la temperatura del sustrato.

Por tanto, decidimos investigar el resultado del autoensamblaje en función de la temperatura del sustrato. Para elegir el rango de temperaturas a investigar se empleó el siguiente criterio:

- La temperatura máxima a estudiar viene dada por el punto de ebullición del solvente (181 °C), ya que, únicamente por debajo de esta temperatura la transición del estado líquido al gaseoso es lo suficientemente lenta y progresiva para considerarse quasis-estacionaria [53].
- Experimentos anteriores con NPs de Co han demostrado que el orden del autoensamblaje se deteriora cuando la evaporación se realiza por debajo de temperatura ambiente, por tanto, ésta será el valor de temperatura mínimo [54].
- A pesar de que es bien conocido que cuando la temperaturas del sustrato es superior que al punto de ebullición del solvente prevalecen las inestabilidades dentro del líquido, ante la falta de resultados previos bajo esas condiciones decidimos realizar algunos experimentos con temperaturas del sustrato por encima de los 181 °C.

Independientemente de la temperatura del sustrato fijada, todas las deposiciones del coloide se realizaron a temperatura ambiente y, sólo en aquellos casos en los que se fijó una temperatura del sustrato por encima de la temperatura ambiente, se trasladó el sustrato hasta la superficie de una placa calefactora.

La placa calefactora empleada posee un control automático que mantiene la temperatura en el valor fijado y, para evitar que las corrientes de aire provoquen inestabilidades durante el proceso de evaporación ésta se introdujo dentro de una campana de extracción. Para conocer más detalles acerca del funcionamiento de la placa calefactora empleada en los experimentos remitimos al lector al apéndice de esta tesis.

En las figuras 3.7 y 3.8 se presentan algunos de los resultados obtenidos después de realizar el autoensamblaje con diferentes temperaturas del sustrato. Las imágenes que se presentan en estas figuras son representativas de lo observado en cada sustrato y se adquirieron con la técnica de SEM.

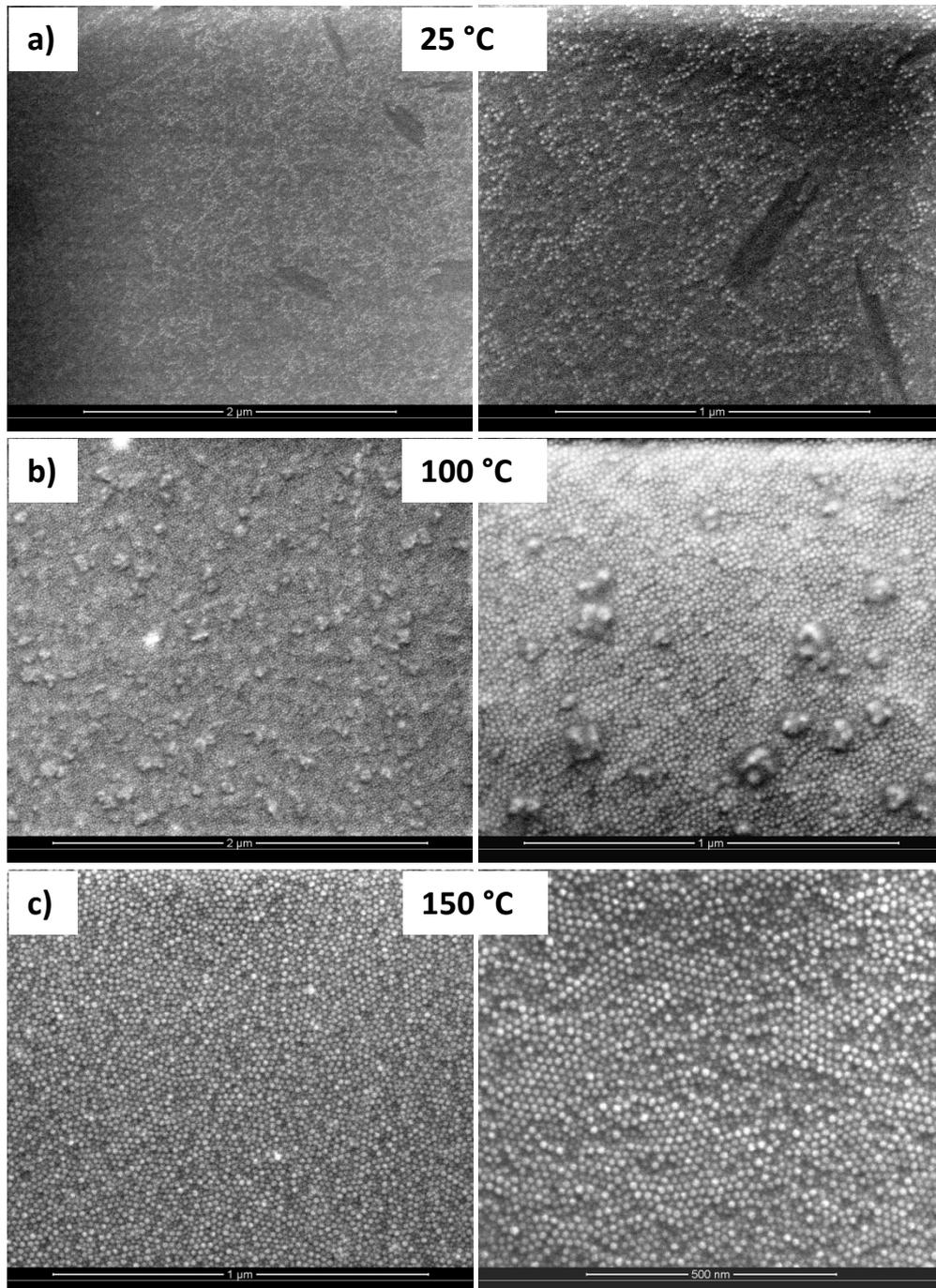


Figura 3.7: imágenes de SEM de las estructuras autoensambladas con la técnica de *drop casting* sobre sustratos de Si a diferentes temperaturas: a) 25 °C, b) 100 °C y, c) 150 °C. Para cada temperatura, las imágenes a la derecha e izquierda pertenecen a diferentes zonas de la misma muestra.

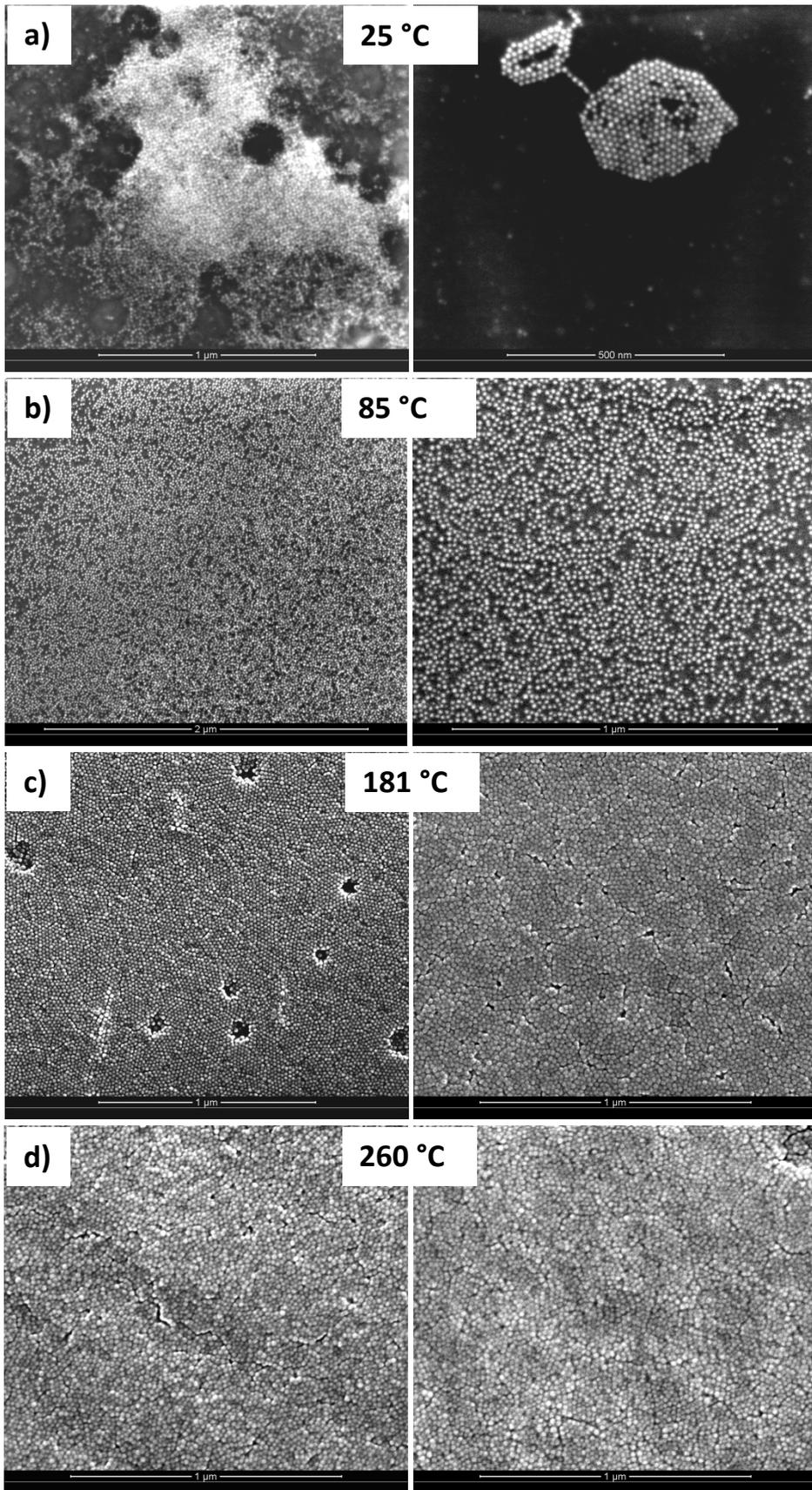


Figura 3.8: imágenes de SEM de las estructuras autoensambladas con la técnica de *spin coating* sobre sustratos de Si a diferentes temperaturas: a) 25 °C, b) 85 °C, c) 181 °C y, d) 260 °C. Para cada temperatura, las imágenes a la derecha e izquierda pertenecen a diferentes zonas de la misma muestra.

Las observaciones más importantes que se extraen de la figura 3.7, (en la cual se emplea la técnica de *drop casting*), son las siguientes:

- Las imágenes de la figura 3.7 (a) pertenecen a nuestra primera serie de experimentos en los que empleó un sustrato de interés tecnológico como soporte para el autoensamblaje. El objetivo inicial de esa primera serie consistía únicamente en conocer si nuestro SEM podía adquirir imágenes de nuestras muestras en las que se pudiera identificar las NPs. Es por ello que, con la finalidad de conseguir una morfología de NPs aisladas y pequeños grupos, en ese experimento se modificó la concentración del coloide. En esta oportunidad la concentración de NPs es una quinta parte del valor que típicamente se obtienen al final del proceso de síntesis. Las imágenes mostradas, además de resultar alentadoras, porque nos demuestra claramente que la técnica de SEM puede aplicarse para el análisis de nuestros resultados, nos permitió comprobar que la morfología observada con el SEM presenta las mismas características que la observada cuando el mismo coloide se deposita, bajo las mismas condiciones, sobre una rejilla de TEM (micrografía no mostrada).
- Cuando la temperatura del sustrato es ~ 100 °C se obtienen zonas extensas de NPs autoensambladas que ven rota su uniformidad con la presencia de pequeños aglomerados. Los aglomerados tienen menos de 150 nm de diámetro y están separados entre sí una distancia que va desde los 10 hasta los 500 nm, tal como se observa en las imágenes de la figura 3.7 (b).
- Cuando la temperatura del sustrato es ~ 150 °C se obtienen estructuras con un autoensamblaje compacto y homogéneo sobre áreas que superan los $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, como las observadas en las figuras de la imagen 3.7 (c).

A partir de las imágenes de la figura 3.8, las cuales se obtuvieron aplicando la técnica de *spin coating*, se extraen las siguientes observaciones:

- Cuando el autoensamblaje se realizó a temperatura ambiente (25 °C) se observan dos tipos de morfología conviviendo sobre un mismo sustrato. Por una parte se observan monocapas y bicapas de NPs que en su interior se forman zonas circulares vacías y, por otra parte también se observan grupos pequeños con autoensamblaje compacto y en forma de monocapa. Tanto la primera como la segunda morfología se presentan a la izquierda y a la derecha de la figura 3.8 (b), respectivamente.
- Cuando se fija la temperatura del sustrato en los 85°C se observan áreas de unos $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ cubiertas por una monocapa de NPs no empaquetadas y, tal como se observa en la imagen izquierda de la figura 3.8 (b), también se observa claramente la zona de transición donde algunas monocapas pasan a ser bicapas.
- Se obtuvieron estructuras autoensambladas de manera compactas de más de una capa cuando la temperatura del sustrato se fijó en 181 °C. Esto se deduce a partir de la imagen izquierda de la figura 3.8 (c), donde el agujero de la capa más superior deja ver debajo otra capa con NPs. Otro rasgo que distingue estas muestras es la presencia de grietas como las que se observan en la imagen derecha de la figura 3.8 (c).
- Resulta sorprendente la presencia de estructuras autoensambladas de manera compacta cuando se fija la temperatura del sustrato en 260 °C ya que, dicha temperatura es superior al punto de ebullición del solvente y, por tanto, las inestabilidades creadas por la nucleación y emisión de burbujas desde el sustrato deberían deteriorar la calidad del autoensamblaje. La morfología resultante es similar a la observada en las imágenes de la figura 3.8 (d) pero, en este caso, las grietas son más grandes.

Las imágenes de las figuras 3.7 y 3.8 permitieron acotar el rango de temperaturas donde es posible obtener estructuras autoensambladas con orden de largo alcance. Por tanto, con la

finalidad de conseguir este propósito, se realizaron cinco nuevos experimentos repitiendo las condiciones experimentales que se emplearon para la figura 3.7(c). Las imágenes obtenidas con estas nuevas muestras demuestran que sí es posible conseguir autoensamblajes homogéneos que alcanzan áreas de vario micrómetros cuadrados sobre sustratos de interés tecnológico, véase la figura 3.9.

En la parte superior de la figura 3.9 se observa una parte ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) de un área de más de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ donde las NPs se autoensamblan formando una capa homogénea y compacta. La razón por la que únicamente se presenta una parte de toda la monocapa es porque en imágenes con magnificaciones menores no se consiguen distinguir las NPs. El defecto con forma de ovalo de la monocapa resulta de gran utilidad para demostrar que efectivamente se trata de una monocapa ya que, dentro de él se observa claramente el sustrato desnudo. Esto fue confirmado por las imágenes posteriores tomadas a una mayor magnificación, véase las imágenes inferiores de la 3.9.

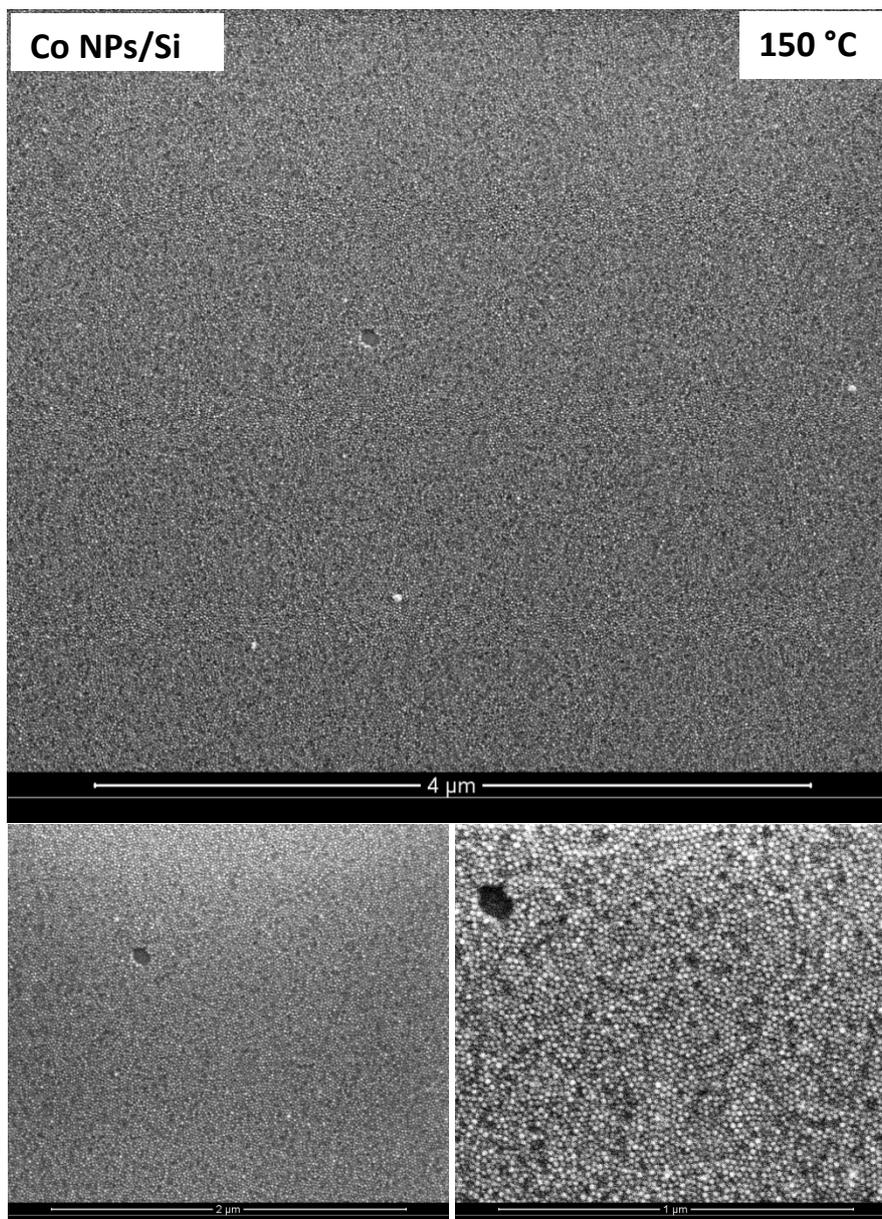


Figura 3.9: Imágenes de SEM tomadas con tres magnificaciones diferentes alrededor de un defecto ovalado dentro de una capa autoensamblada de NPs de Co sobre Si. Para depositar el coloide se empleó la técnica de *drop casting* y la temperatura del sustrato se fijó en 150 °C.

En la imagen inferior derecha en la figura 3.9 se observa que la monocapa de NPs está formada por grupos que guardan un orden hexagonal de unas pocas decenas de NPs y que, el orden de cada grupo se rompe abruptamente en sus fronteras. Sin embargo, a menos de 100 μm de esa zona se encontró una estructura que claramente posee un empaquetamiento con orden de largo alcance, véase la figura 3.10. Una observación importante que se desprende del análisis de ambas imágenes es que, a pesar de que ambas estructuras provienen de una misma muestra, las dos poblaciones de NPs tienen un valor de dispersión de tamaño diferente.

Una prueba del grado de orden que presenta el autoensamblaje de la figura 3.10 es la presencia de los máximos principales y secundarios en la imagen del espacio de Fourier (abajo y a la izquierda en la figura 3.10), la cual, fue calculada aplicando la transformada de Fourier sobre la zona enmarcada en rojo. Para obtener la imagen del espacio de Fourier se empleó la función FFT de la aplicación ImageJ [37].

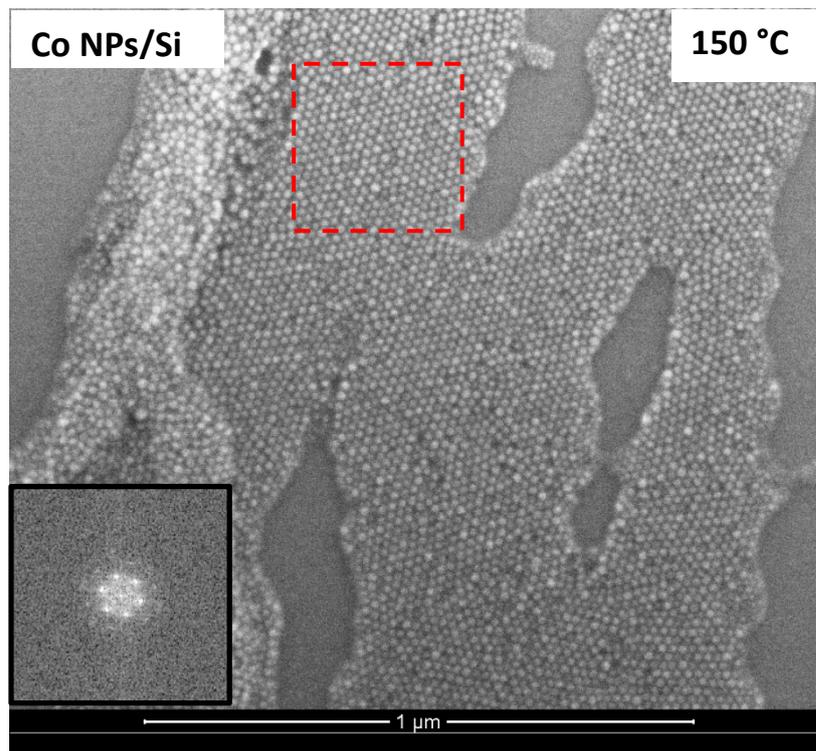


Figura 3.10: Imagen de SEM de una zona diferente de la observada en la figura 3.9. La distancia que separa las dos zonas es de menos de 100 μm . En la parte inferior izquierda se insertó la imagen del espacio de Fourier de la zona delimitada en rojo.

Con la finalidad de conocer de manera cuantitativa cuál es el grado de orden del autoensamblaje, se calculó la función de correlación entre las NP's. Para ello se utilizó la rutina denominada *función de correlación de altura* de la aplicación Montains [55]. La manera de interpretar la *función de correlación de altura* es la misma que para la *función de correlación* propiamente dicha ya que, en esencia, reflejan el mismo concepto. En ambos casos se hace el sumatorio sobre el producto de dos factores. Sin embargo, mientras en la *función de correlación* se hace el producto de dos puntos separados por una distancia, en la *función de correlación de altura* se hace el producto de la distancia que separa dos posiciones que posee una determinada altura. Dicho de otra manera, en ambos casos se eleva al cuadrado la distancia que separa los puntos y posteriormente se hace la sumatoria de todos los productos.

Para poder aplicar la *función de correlación de altura* a partir de una imagen de SEM primero se debe hacer una función de correspondencia entre la paleta con la escala de grises de la imagen de SEM y una paleta de colores que refleja la altura -en unidades arbitrarias

(u.a.)- de cada punto de la imagen, después de lo cual, se obtiene una imagen similar a la presentada en la figura 3.11.

La imagen de la figura 3.11 es la representación “topográfica” del recuadro enmarcado en rojo de la figura 3.10 y, a partir de ella se puede calcular la función de correlación de altura a lo largo de cualquier dirección. De hecho, en la figura 3.11 se muestra la *función de correlación de altura* a lo largo de dos de los ejes cristalinicos de la superestructura. Éstos resultados muestran que aún para las NPs más alejadas del centro de la imagen existe una probabilidad no nula de encontrar otra NP.

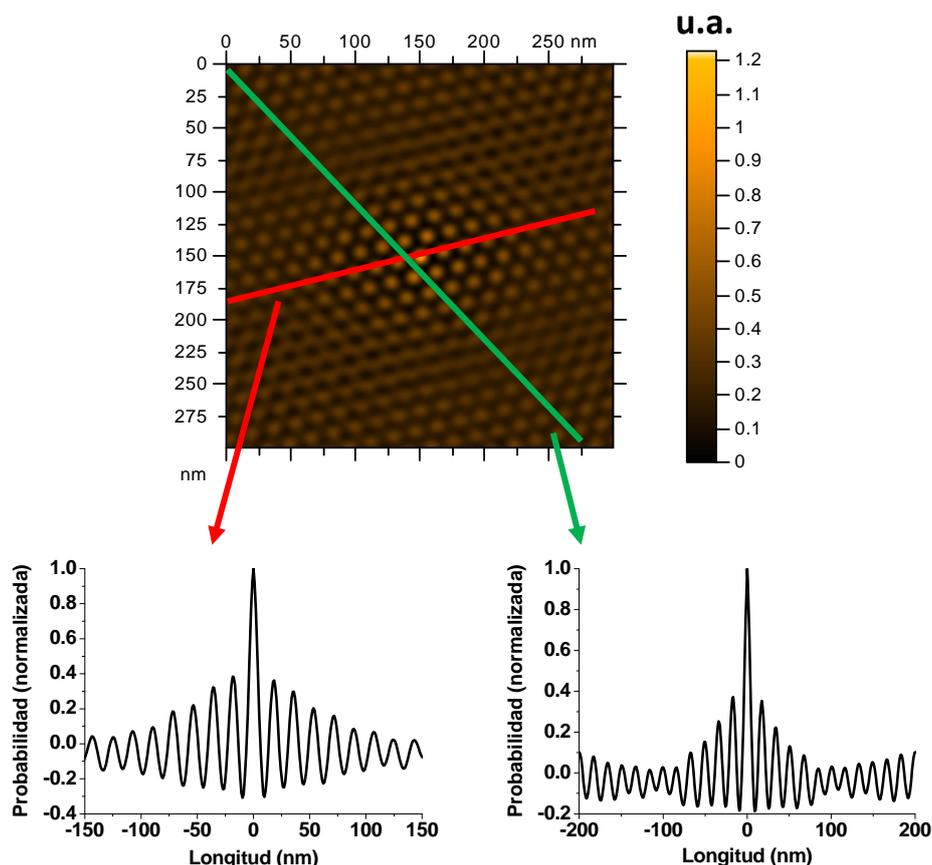


Figura 3.11: arriba: Imagen que resulta de realizar una asignación topográfica al contraste de grises de una imagen de SEM. La imagen de partida es la enmarcada en rojo de la figura 3.10 y tiene un área de $300 \times 300 \text{ nm}^2$. Abajo: función de correlación entre NPs a lo largo de dos direcciones.

3.5 Propiedades magnéticas de las estructuras autoensambladas

En esta sección se estudiará el efecto que tiene el grado de orden presente en las NPs de Co sobre las propiedades magnéticas de toda la muestra. Para ello se analizará la curva de histéresis de dos muestras con diferentes grados de orden: la primera de ellas contiene NPs inmersas en parafina, por lo cual representa una muestra con NPs débilmente interactuantes y, la segunda de ellas contiene monocapas de NPs autoensambladas sobre un sustrato de Si, similar a la mostrada en la figura 3.9.

Las dos curvas de magnetización en función del campo magnético se realizaron a una temperatura de 10K y, en caso de la muestra depositada sobre el sustrato de Si, el campo magnético se aplicó perpendicular al plano del sustrato. En la figura 3.12 se observan las dos curvas de histéresis medidas en el SQUID después de eliminar la contribución diamagnética.

Después de normalizar ambas curvas y superponerlas se observa claramente que el mayor orden presente en las NPs autoensambladas se traduce en un acercamiento más gradual a la saturación, así como también un aumento del campo coercitivo. El aumento del campo coercitivo de las NPs autoensambladas es de 3000 Oe si se compara con la muestra formada por NPs débilmente interactuantes. Esto último puede ser explicado como una consecuencia de la fuerte interacción magnética entre las NPs sobre la magnetización neta.

Sin embargo, el aumento del campo coercitivo también puede ser visto como una consecuencia de que ambas muestras presenten un ritmo de respuesta de la magnetización diferente frente a la aplicación de un campo magnético. Para justificar dicha diferencia de ritmo se emplea el modelo de Chudnovsky y colaboradores [56], el cual, fue propuesto para el caso de materiales ferromagnéticos amorfos. Éste modelo predice que la aproximación a la saturación de los materiales ferromagnéticos amorfos viene dada por la relación: $\Delta M \approx 1/H^{1/2}$, la cual ya ha sido comprobada experimentalmente [57] y, a pesar de que esta relación no fue pensada para describir arreglos de NPs, el caso de NPs magnéticas no interactuantes representa un problema análogo al de materiales ferromagnéticos amorfos. De hecho, el comportamiento de la curva de magnetización frente al campo magnético de la muestra inmersa en parafina sigue la relación propuesta por el modelo ($\Delta M \approx 1/H^{1/2}$).

Adicionalmente, los autores que propusieron dicho modelo también predijeron que en caso de que la anisotropía del sistema se incremente, tal como ocurre con la muestra con NPs autoensambladas, entonces la nueva trayectoria de la curva de magnetización frente al campo seguiría un comportamiento más lineal que la relación $\Delta M \approx 1/H^{1/2}$. Precisamente, este mismo cambio de comportamiento es el que se observa al pasar de un sistema más desordenado como el de la muestra inmersa en parafina, si se compara con una con mayor anisotropía, como es el caso de la muestra con NPs autoensambladas. Este último razonamiento también ha sido empleado en reportes anteriores donde se estudió el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético y el grado de orden de las NPs [54, 57, 58].

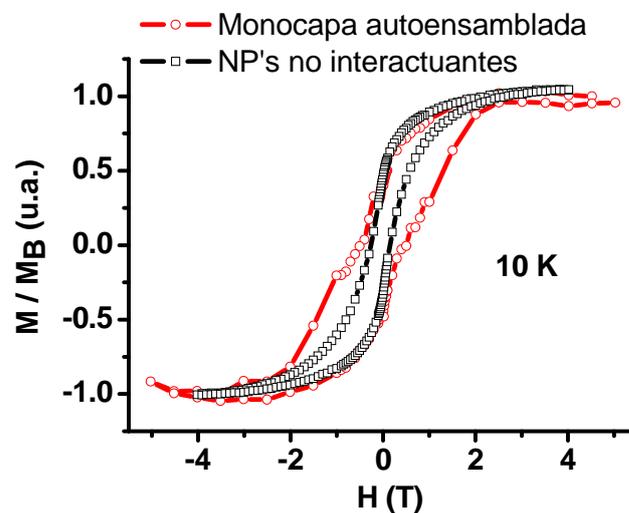


Figura 3.12: Curvas de histéresis normalizadas para distintos grados de orden entre NPs de Co a 10K: NP's no interactuantes (negro) y, en monocapa con orden de largo alcance (rojo).

3.6 Conclusiones

En este capítulo queda demostrado que el modo de trabajo estándar de la técnica de SEM es suficiente para adquirir imágenes con la resolución suficiente para una completa caracterización del grado de orden en superestructuras autoensambladas. Esto último es de gran importancia si se toma en cuenta la conducción electrónica de la superficie es uno de los

factores que condicionan la resolución de la imagen en la técnica de SEM y que, precisamente, el autoensamblaje de NPs sobre sustratos de interés tecnológico posee, en general, dos características que disminuyen las propiedades de conducción de las muestras. Por una parte, se tiene la propia naturaleza semiconductor de la superficie de los sustratos, la cual, puede poseer incluso una capa de óxido aislante como en el caso de los sustratos de Si con una capa delgada (~ 500 nm) de SiO_2 o Si_3N_4 y, por otra parte, se tiene la disminución de conducción electrónica entre las NPs autoensambladas y el sustrato debido a que, en la mayoría de los casos dicho contacto se realiza a través del surfactante que recubre la superficie de todas las NPs.

La observación de aros formados por NPs de Au a lo largo de la línea de contacto de la gota se puede explicar con el modelo propuesto por Deegan y colaboradores [44, 59], el cual ha demostrado ser válido para dispersiones que posee una baja fracción volumétrica del soluto (desde 10^{-6} hasta 10^{-1}).

Por su parte, los resultados obtenidos con los experimentos de autoensamblaje a temperatura ambiente con NPs magnéticas de Co han demostrado que, de la misma manera que ha quedado establecido que las condiciones experimentales con tiempos de evaporación muy cortos deterioran el orden del autoensamblaje (gracias a que proporcionan un menor tiempo al sistema para buscar el mínimo de energía durante el proceso de cristalización), otorgar un tiempo de evaporación excesivamente largo también deteriora el orden del autoensamblaje porque propicia la aparición de burbujas que dan lugar a inestabilidades dentro del coloide. Por tanto, se encontró que además de los requisitos ya conocidos para promover el autoensamblaje como: buena dispersión y monodispersidad de las NPs y, la buena mojabilidad del coloide sobre el sustrato, un parámetro que ejerce una enorme influencia sobre la homogeneidad y la calidad cristalina del autoensamblaje es el tiempo de evaporación.

El uso de un solvente como el diclorobenceno, el cual posee un punto de ebullición mayor que la temperatura ambiente (181 °C) permite emplear una placa calefactora para controlar el tiempo de evaporación y, tal como quedó demostrado para los experimentos realizados a una temperatura de 150 °C, es posible obtener estructuras autoensambladas con NP's magnéticas sobre sustratos con interés tecnológico, las cuales poseen simultáneamente: homogeneidad sobre áreas de orden micrométrico y con orden de largo alcance.

Se espera que los resultados presentados a lo largo de este capítulo animen aún más los esfuerzos para conseguir un mejor control del autoensamblaje con NPs magnéticas y la implementación de sus diversas aplicaciones.

Todos los esfuerzos dedicados a conseguir la nanoestructuración de materiales por medio de las estrategias ascendentes (bottom up) se han agrupado en este capítulo, por tanto, toda la información que se dará en lo sucesivo está relacionada también con la estructuración de materiales pero, mediante técnicas basadas en la estrategia descendente (top down).

3.7 Referencias

- [1] Víctor Puentes es profesor investigador de la Institució Catalana de Reserca i Estudis Avançats (ICREA) destinado al Institut Català de Nanotecnologia (ICN).
- [2] P. Ohara, D. Leff, J. Heath, and W. Gelbart, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3466 (1995).
- [3] L. Motte, F. Billoudet, and M. Pileni, *J. Phys. Chem.* **99**, 16425 (1995).
- [4] N. Shukla, E. B. Svedberg, and J. Ell, *Surface and Coatings Technology* **201**, 3810 (2006).
- [5] I. Lisiecki, P. Albouy, and M. Pileni, *Adv. Mater.* **15**, 712 (2003).
- [6] I. Lisiecki and M. Pileni, *Langmuir* **19**, 9486 (2003).
- [7] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, and A. P. Alivisatos, *Science* **291**, 2115 (2001).
- [8] L. Motte, E. Lacaze, M. Maillard, and M. Pileni, *Langmuir* **16**, 3803 (2000).

- [9] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000).
- [10] A. Taleb, F. Silly, A. Gusev, F. Charra, and M. Pileni, *Adv. Mater.* **12**, 633 (2000).
- [11] P. Siffalovic, E. Majkova, L. Chitu, M. Jergel, S. Luby, I. Capek, A. Satka, A. Timmann, and S. V. Roth, *Small* **4**, 2222 (2008).
- [12] M. Ulmeanu, M. Zamfirescu, and R. Medianu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **338**, 87 (2009).
- [13] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, and P. Alivisatos, *Applied Physics Letters* **78**, 2187 (2001).
- [14] M. Varón, L. Peña, L. Balcells, B. Martínez, and V. Puentes, *Aún no ha sido publicado.*
- [15] N. Marquestaut, A. Martin, D. Talaga, L. Servant, S. Ravaine, S. Reculosa, D. Bassami, E. EGillies, and F. Lagugné, *Langmuir* **24**, 11313 (2008).
- [16] B. Kim, L. Tripp, and A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7955 (2001).
- [17] J. Park and S. Park, *Chem. Mater.* **20**, 2388 (2008).
- [18] B. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, and D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8379 (1998).
- [19] A. Taleb, C. Petit, and M. Pileni, *Chem. Mater.* **9**, 950 (1997).
- [20] B. Korgel and D. Fitzmaurice, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3531 (1998).
- [21] P. Shah, B. Novick, H. Hwang, K. Lim, R. J. Carbonell, K., and B. Korgel, *Nano Lett.* **3**, 1671 (2003).
- [22] I. Lisiecki, P. Albouy, and M. Pileni, *J. Chem. B* **108**, 20050 (2004).
- [23] S. A. Majetich and M. Sachan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R407 (2006).
- [24] K. Osborne, in *Tesis presentada para obtener la Maestría en Ciencia en el Instituto Politécnico de Worcester*, 2009.
- [25] D. Aronov, M. Molotskii, and G. Rosenman, *Applied Physics Letters* **90**, 104104 (2007).
- [26] M. Saadaoui, W. Wien, H. van Zeijl, A. van den Bogaard, and P. Sarro, in *SAFE & Prorisc, Paises bajos*, 2007, p. 543.
- [27] D. Quéré, *Annual Review of Materials Research* **38**, 71 (2008).
- [28] www.nanosensors.com.
- [29] D. Sedin and K. Rowlen, *Appl. Surf. Sci.* **182**, 40 (2001).
- [30] I. Horcas, R. Fernández, J. Gomez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
- [31] P. Siffalovic, E. Majkova, L. Chitu, M. Jergel, S. Luby, A. Satka, and S. Roth, *Physical Review B* **76**, (2007).
- [32] N. Shukla, J. Ahner, and D. Weller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, E1349 (2004).
- [33] M. Faraday, *Phil. Trans.*, 154 (1857).
- [34] G. Frens, *Nature Phys. Sci.* **241**, 20 (1973).
- [35] K. Brown, D. Walter, and M. Natan, *Chem. Mater.* **12**, 306 (2000).
- [36] N. Jana, L. Gearheart, and C. Murphy, *Langmuir* **17**, 6782 (2001).
- [37] <http://rsbweb.nih.gov/ij>.
- [38] www.originlab.com.
- [39] I. Lisiecki, D. Parker, C. Salzemann, and M. Pileni, *Chem. Mater.* **19**, 4030 (2007).
- [40] S. Sun and C. Murray, *J. Appl. Phys.* **85**, 4325 (1999).
- [41] J. Chen, C. Sorensen, K. Klabunde, and G. Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* **51**, 11527 (1995).
- [42] P. Ohara, J. Heath, and W. Gelbart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1077 (1997).
- [43] M. Maillard, L. Motte, A. Ngo, and M. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11871 (2000).
- [44] R. Deegan, O. Bakajin, T. Dupont, G. Huber, S. Nagel, and T. Witten, *Nature* **389**, 827 (1997).
- [45] M. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **105**, 3358 (2001).
- [46] E. Klecha, D. Ingert, and M. Pileni, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1616 (2010).
- [47] V. Germain, J. Richardi, D. Ingert, and M. Pileni, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 5541 (2005).
- [48] G. Ge and L. Brus, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9573 (2001).
- [49] F. Girard, M. Antoni, S. Faure, and A. Steinchen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **323**, 36 (2008).

- [50] T. P. Bigioni, X.-M. Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, and H. M. Jaeger, *Nature Materials* **5**, 265 (2006).
- [51] H. Erbil, G. McHale, and M. Newton, *Langmuir* **18**, 2636 (2002).
- [52] F. Dutka, M. Napiórkowski, and S. Dietrich, *The Journal of Chemical Physics* **136**, 064702 (2012).
- [53] Y. Zhang, J. McLaughlin, and J. Finch, *Chem. Eng. Sci.* **56**, 6605 (2001).
- [54] M. P. Pileni, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 134002 (2008).
- [55] www.digitalsurf.fr.
- [56] E. Chudnovsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **79**, 127 (1889).
- [57] J. Filippi, V. Amaral, and B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mater.* **44**, 2842 (1991).
- [58] L. Thomas, J. Tuaille, J. Perez, V. Dupuis, A. Perez, and B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mater.* **140**, 437 (1995).
- [59] R. Deegan, O. Bakajin, T. Dupont, G. Huber, S. Nagel, and T. Witten, *Phys. Rev. E.* **62**, 756 (2000).

4

Nanoestructuración en Óxidos Complejos

- 4.1 Introducción
- 4.2 Litografía con haz de electrones
 - 4.2.1 Centrifugado y curado del polímero PMMA
 - 4.2.2 Diseño de los motivos
 - 4.2.3 Exposición al haz de electrones
 - 4.2.4 Revelado de las muestras expuestas al haz de electrones
- 4.3 Búsqueda de las condiciones de exposición óptimas para la litografía con haz de electrones
- 4.4 Limpieza del PMMA y procedimiento para su completa eliminación
 - 4.4.1 Eliminación de residuos mediante el uso del RIE con oxígeno
 - 4.4.2 Eliminación de residuos empleando solventes químicos
- 4.5 Fotolitografía con luz ultravioleta
 - 4.5.1 Centrifugado y curado de la fotoresina
 - 4.5.2 Diseño de los motivos
 - 4.5.3 Exposición de la fotoresina
 - 4.5.4 Revelado de las muestras expuestas a la luz ultravioleta
- 4.6 Limpieza de la fotoresina y procedimiento para su completa eliminación
- 4.7 Decapado química: una ruta alternativa para la nanoestructuración
- 4.8 Estrategia para fabricar TJs destinadas al estudio de la intercara
- 4.9 Conclusiones
- 4.10 Referencias

4

Nanoestructuración en Óxidos Complejos

4.1 Introducción

En este capítulo se abordará una estrategia de nanoestructuración diferente de la empleada en el capítulo anterior. Si bien el capítulo anterior ha estado dedicado a la obtención de sistemas nanoestructurados mediante una estrategia ascendente (bottom-up) en este capítulo se introducirán procedimientos de fabricación de sistemas nanoestructurados mediante una estrategia descendente (top-down) que será utilizada en el resto de esta tesis. En todos los casos se partirá de capas delgadas (con espesores de entre 10 y 80 nm) de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO), las cuales fueron depositadas mediante la técnica de pulverización catódica sobre sustratos de SrTiO_3 (STO) (véase el apéndice para conocer más detalles acerca del procedimiento empleado para el crecimiento de las heteroestructuras).

Además de describir el procedimiento empleado para la nanoestructuración de las capas finas de LSMO y mostrar los patrones obtenidos, en este y los siguientes dos capítulos también se presentarán los resultados de diversos experimentos que tienen por finalidad tanto, comprobar la calidad de la técnica de nanoestructuración como, investigar las propiedades físicas de las nanoestructuras.

En general, gracias al gran control y conocimiento obtenido por la industria de los semiconductores, la estrategia descendente es la preferida a la hora de fabricar elementos nanométricos que forman parte de un dispositivo tecnológico. Esto último también se cumple para la fabricación de nanoestructuras basadas en óxidos complejos [1] y, en gran parte, es debido a que actualmente la estrategia de fabricación de tipo ascendente se encuentra en una fase inicial de desarrollo [2].

A grandes rasgos, dicha estrategia consta de dos pasos o procesos: en primer lugar se emplea un proceso de litografía para crear un patrón con una resina fotosensible y, en segundo lugar, se realiza el grabado del material al exponerlo a alguna de las técnicas de decapado de tipo físico o químico. En general, para realizar el grabado con técnicas de tipo físico se emplea un plasma, mientras que, el ataque por vía húmeda es el método más empleado dentro de las técnicas de tipo químico.

Gracias a que las condiciones óptimas de la etapa de exposición dependen de aspectos tan particulares como el tipo de fuente empleada, resulta de gran utilidad conocer cuáles son las condiciones óptimas de exposición en cada caso. Por tal motivo, el primer objetivo propuesto en este capítulo consiste en buscar las condiciones óptimas de exposición para la litografía de nuestras muestras.

El segundo objetivo es determinar una ruta alternativa para el grabado del óxido complejo ya que, una de las desventajas de los procesos de nanoestructuración actuales es que emplean técnicas de grabado de tipo físico que, si bien están perfectamente contrastadas para su uso en semiconductores, en el caso de los óxidos presentan diversos problemas. Los niveles

de energía de este tipo de técnicas les permite modificar superficialmente la estequiometría y cristalinidad del material pero, en estos casos, debido a que los óxidos complejos son sistemas fuertemente correlacionados, esos pequeños cambios pueden traducirse en cambios significativos de las propiedades físicas originales del material [3].

Nuestra propuesta consiste en cambiar la técnica de grabado de tipo físico por una de tipo químico. En concreto, emplearemos la técnica de *decapado químico* o decapado por vía húmeda. Esta técnica, además de que elimina el riesgo contaminación de material por implantación iónica, también posee niveles de energía menores, si se compara con las técnicas de tipo físico, con lo cual, resulta ser una técnica de grabado menos agresiva. Actualmente, la búsqueda de rutas alternativas para el grabado de óxidos es un área de investigación muy activa. De hecho, recientemente ha sido reportado un trabajo en el que se estudia la nanoestructuración de diversos óxidos complejos (en el cual también se incluye el LSMO), mediante la técnica del decapado por vía húmeda [4].

En relación con este último objetivo, en este capítulo también nos proponemos evaluar la calidad que ofrece, desde el punto de vista de la morfología y las propiedades físicas, nuestro método alternativo de grabado. Para el estudio de la morfología emplearemos las imágenes de SEM y para determinar el efecto del proceso de grabado sobre las propiedades físicas del LSMO realizaremos medidas de $R(T)$ con y sin campo magnético, que se compararan con las correspondientes a capas de LSMO sin nanoestructurar.

Por otra parte, estudiaremos también el deterioro de las propiedades físicas que se observa en algunos óxidos complejos cuando estos se depositan en forma de película delgada. Esto se ha convertido en un gran inconveniente para la fabricación de dispositivos como las uniones túnel magnéticas (MTJ) o los filtros de espín basados en dichos óxidos, dado que la implementación de estos dispositivos requiere el uso de capas ultradelgadas. Como es bien sabido, el LSMO tiene carácter semimetálico, es decir posee una polarización de espín cercana al 100%, y una temperatura de Curie ($T_c \sim 370$ K) claramente por encima de temperatura ambiente, lo que le convierte en un candidato ideal para el desarrollo de una nueva generación de dispositivos magnetoelectrónicos tales como MTJ. Sin embargo, experimentalmente se ha observado que la respuesta de MTJ basadas en el LSMO desaparece alrededor de los 200 K. Las causas que originan tal deterioro en la eficiencia aún se encuentra en discusión pero, diversos grupos de investigación han concluido de manera independiente que es en la intercara formada por el LSMO y la barrera aislante donde se pierde la coherencia de polarización del espín. Por lo tanto, creemos que cualquier estrategia que contribuya al estudio de los fenómenos que se producen en esa intercara será de gran ayuda para el desarrollo de los dispositivos basados en óxidos complejos.

Por tanto, el último objetivo de este capítulo consiste en fabricar MTJs siguiendo una estrategia que asegura una buena calidad de la intercara formada por el LSMO y la barrera aislante y que, al mismo tiempo, resulte conveniente la técnica que permitirá caracterizar dicha intercara. La configuración de todas las MTJs de nuestros experimentos será la siguiente: el electrodo inferior está formado por una capa de LSMO sobre la que se depositará una barrera formada por una capa delgada de un material aislante y, finalmente, un disco de Pt que actuará como electrodo superior.

Todas las deposiciones, comenzando por la del LSMO, se realizaron con la técnica de pulverización catódica. Debido a que también estamos interesados en conocer si las propiedades físicas de la intercara del LSMO dependen del tipo de material empleado para la barrera aislante, nuestros experimentos se realizaron sobre cuatro muestras con diferente material de barrera, a saber: LaAlO_3 (LAO), NdGaO_3 (NGO), SrTiO_3 (STO) y MgO (MgO).

4.2 Litografía con haz de electrones

Dentro de las técnicas de litografía disponibles, la litografía con haz de electrones es una técnica muy adecuada para realizar patrones con dimensiones sub-micrométricas. En comparación con la técnica de litografía óptica, en la cual hace falta el empleo de estrategias y equipos especializados para alcanzar la resolución lateral sub-micrométrica, la litografía con haz de electrones consigue fabricar estructuras nanométricas con un equipo más básico. Por tanto, excepto en los casos en que se indique lo contrario, en esta tesis se empleará la técnica de litografía con haz de electrones para la fabricación de todos los motivos sub-micrométricos, mientras que, se empleará la técnica de litografía óptica para los motivos con dimensiones mayores.

El equipo utilizado para llevar a cabo la exposición con haz de electrones fue un SEM QUANTA FEI 200 FEG-ESEM con fuente de emisión por campo y equipado con el sistema de litografía Elphy plus 3.2 de la compañía Raith [5].

Dentro del abanico de resinas que pueden ser utilizados para crear una litografía con haz de electrones, el Polimetilmetacrilato (PMMA) es el más común, en especial cuando se desea fabricar objetos que alcanzan unas dimensiones del orden de unos cuantos nm [6].

Tal como ocurre con todas las resinas empleadas en cualquier proceso de litografía, la meta es crear regiones con solubilidades diferentes sobre una capa de resina. En el caso de las resinas positivas, como el PMMA, las regiones de la capa expuestas al haz de electrones presentan una solubilidad mayor que las zonas no expuestas cuando la muestra se pone en contacto con el líquido revelador. En el caso del PMMA, el cambio de solubilidad se produce a consecuencia del cambio de peso molecular que sufre la resina cuando se expone al haz de electrones. El mecanismo físico-químico que da lugar al cambio de peso molecular es el siguiente: cuando un electrón impacta con la resina con una energía superior a los 5 eV [7] rompe la cadena polimérica del PMMA y, en conjunto, a partir de un cierto número de impactos de electrones por unidad de área, es decir, una cierta dosis mínima, se consigue un cambio de peso molecular lo suficientemente elevado para que esa zona sea rápidamente soluble en presencia del líquido revelador.

Dependiendo de las necesidades, en el mercado también se ofrecen distintas presentaciones para la resina basada en PMMA. Por ejemplo, se tienen resinas con distinto nivel de resistencia pensadas para aquellos procesos que contienen etapas de decapado físico o químico muy agresivos. De la misma manera, en el mercado también se ofrecen resinas con distinta mojabilidad o sensibilidad ante el haz de electrones.

Para nuestros experimentos seleccionamos la resina basada en PMMA con un peso molecular de 950.000 Da y el solvente empleado es anisol al 2% (PMMA 950k A2). Se seleccionó esta resina por sus cualidades: tiene buena mojabilidad sobre un gran abanico de superficies y, ofrece una buena resolución lateral (el tamaño mínimo de motivos sucesivos que se han logrado obtener es de 30nm).

Esta resina demostró cumplir con los requerimientos de cada uno de nuestros procesos de litografía, con lo cual, será el único tipo de resina que empleamos en esta tesis.

Todos los procesos de litografía con haz de electrones realizados en esta tesis siguieron la siguiente secuencia:

- **Centrifugado y curado del polímero PMMA**
- **Diseño de los motivos**
- **Exposición al haz de electrones**
- **Revelado**

A continuación, en las siguientes subsecciones se describirá detalladamente cada paso de la secuencia anterior.

4.2.1 Centrifugado y curado del polímero PMMA

En función de la disponibilidad de los equipos, el ciclo de centrifugado y posterior curado de la resina se realizó en el *Laboratori d’Ambient Controlat* de la *Universitat Autònoma de Barcelona* ó dentro de la *Plataforma de Nanoestructuración* que se encuentra en el ICMAB, (las características de los equipos de centrifugado y curado pueden verse en el apéndice A ubicado al final de este libro).

En todas las muestras usadas en esta tesis en las que se empleó la litografía con haz de electrones se siguió la misma secuencia para completar el centrifugado y curado de la resina. En concreto, la secuencia que se siguió fue la siguiente:

- **Limpieza del sustrato con Acetona**
- **Limpieza del sustrato con etanol**
- **Centrifugado del PMMA**
- **Curado del PMMA en la placa calefactora**

A continuación se explicará en detalle cada uno de los pasos de la anterior secuencia.

Limpieza del sustrato con acetona y etanol

Una de las causas que origina defectos de homogeneidad en las capas de PMMA es la presencia de partículas adsorbidas a la superficie durante la etapa de centrifugado. Por lo tanto, las superficies a cubrir deben estar lo más limpias posible antes del centrifugado de la resina. En nuestro caso, la etapa de limpieza antes del centrifugado de PMMA es fundamental para evitar defectos en el PMMA porque nuestros equipos para el crecimiento de capas finas se encuentran fuera de una sala blanca.

La limpieza de la superficie se realizó justo antes de realizar la deposición del PMMA. Para ello, se fijó la muestra al eje de giro de la centrifugadora y se deposita 1 ml de acetona sobre ella y, seguidamente, se enciende la centrifugadora durante 1 minuto a 3000 rpm. Con este procedimiento se consigue que las gotas de acetona arrastren consigo las partículas adheridas sobre la muestra. Una vez que termina el tiempo de centrifugado se vuelve a repetir el mismo procedimiento pero, esta vez, depositando 1 ml de etanol. Tanto la acetona como el etanol empleados en esta etapa son de ultra alta pureza (Pureza > 99.8% vol.).

Centrifugado del PMMA

Por regla general, aplicando las mismas condiciones de exposición y revelado, la mejor resolución lateral que ofrece una resina se consigue cuando su espesor es el mínimo recomendado por el fabricante [8]. El cual, depende directamente de los parámetros empleados en la etapa de centrifugado. Con esta información presente, en nuestros primeros experimentos se utilizó el conjunto de parámetros que permite obtener la mejor resolución lateral. Posteriormente se demostró que dicho grosor cumplió con las exigencias de cada uno de nuestros experimentos.

Tipo de PMMA	Tiempo de centrifugado (s)	Velocidad de centrifugado (rpm)	Tiempo desde 0 hasta 3500 rpm (s)	Espesor de la capa de PMMA (nm)
A2 950K	45	3500	2.3	100 (±10%)

Tabla 4.1: Condiciones de centrifugado del PMMA.

Los valores de los parámetros de centrifugado se resumen en la tabla 4.1 y con ellos, el fabricante afirma que se consigue un espesor aproximado de resina de 100 nm y, el límite de resolución lateral se sitúa en los 20 nm.

Curado del PMMA

Inmediatamente después del centrifugado, la muestra, con el PMMA en su superficie, se colocó sobre una placa calefactora que se encuentra a la temperatura de curado. La placa calefactora posee un termostato que garantiza que la temperatura de curado corresponde con la fijada y que ésta se mantendrá durante el tiempo que dura esta etapa. Las condiciones de temperatura y tiempo de la etapa de curado se resumen en la tabla 4.2 y son las recomendadas por el fabricante.

Tipo de PMMA	Temperatura de curado (°C)	Tiempo de curado (s)
A2 950K	180	60

Tabla 4.2: Condiciones de curado del PMMA

4.2.2 Diseño de los motivos

El diseño de los motivos expuestos con la litografía de haz de electrones se realizó con ayuda de la aplicación Elphy versión 3.0, el cual forma parte del sistema de litografía Elphy Plus de la compañía Right.

4.2.3 Exposición al haz de electrones

Se entiende por condiciones de exposición al conjunto de valores que deben ser fijados durante la etapa de exposición. En la litografía con haz de electrones la exposición de un área se consigue con la acumulación de exposiciones puntuales. El haz de electrones permanece en cada *punto de exposición* el tiempo necesario para alcanzar la *dosis* fijada y, una vez que se alcanza dicho valor de *dosis*, el haz se desplaza hasta el próximo *punto de exposición*.

Además del valor de dosis y la distancia entre exposiciones puntuales, otros parámetros que deben ser fijados antes de comenzar la exposición son: el voltaje de aceleración del haz, el diámetro de haz y, la distancia de trabajo.

Si bien es cierto que los valores de los parámetros de exposición pueden combinarse de manera diferente para obtener un mismo valor de dosis, esa elección requiere de un cierto criterio si se desea que el resultado de la exposición reproduzca fielmente el diseño.

Uno de los parámetros puede ser fijado a priori debido a que todas las tareas de litografía dentro de esta tesis se consideran de tipo estándar, es decir, que no exigen acercarse al límite de resolución del instrumento o requiere condiciones especiales de exposición. El parámetro del que hablamos es la distancia de trabajo y fue fijado en 10 mm entre la superficie de la muestra y el final de la columna de electrones ya que, ese valor es el recomendado por el fabricante del instrumento. Por tanto, la lista de factores de exposición para los que debe buscarse un valor óptimo se reduce a la siguiente:

- **Voltaje de aceleración de los electrones**
- **Corriente del haz de electrones o tamaño de la apertura**
- **Espaciado o paso entre los puntos que forman un motivo**
- **Dosis de la exposición**

A continuación justificaremos nuestra elección para el rango de valores que formaran parte de nuestra batería de ensayos.

Elección del voltaje de aceleración de los electrones

El rango de valores de voltaje de aceleración que ofrece nuestro equipo va desde los 5 hasta los 30 KV y, en general, la selección de dicho parámetro se encuentra subordinada al valor de las *dimensiones características mínimas* del diseño. El término *dimensiones características mínimas* se refiere a la distancia más pequeña de un diseño y toma en cuenta tanto las dimensiones de los motivos como la distancia entre ellos.

Para la batería de ensayos se cubrirá todo el rango de voltajes de aceleración de nuestro instrumento. En concreto, en nuestro ensayo se emplearon los valores: 5, 10, 20 y 30 kV para el voltaje de aceleración.

Elección de la corriente del haz de electrones o tamaño de la apertura

El valor de la corriente del haz electrones se controla cambiando el tamaño de la apertura que se ubica en la lente objetivo del instrumento y, su valor se encuentra limitado por dos condiciones: en primer lugar se encuentra las *dimensiones características mínimas* del diseño ya que, para poder resolver un diseño el diámetro del haz debe ser menor que el valor de sus *dimensiones* características y, en segundo lugar, debe seleccionarse un diámetro de haz lo suficientemente pequeño para que no se supere el valor de velocidad máxima de barrido del instrumento que, en nuestro caso, es de 10 $\mu\text{m/s}$. La segunda restricción únicamente se aplica cuando los motivos a exponer son áreas o líneas, es decir, que esta restricción no es válida cuando se trata de un motivo con un píxel.

La primera condición resulta obvia pero la segunda cobra importancia en aquellas exposiciones con *dimensiones características* por encima de los 500 nm ya que, la tendencia general es la de aumentar el diámetro del haz hasta el máximo permitido y, en esos casos, la dosis puntual se consigue en exposiciones más cortas y, en consecuencia, la velocidad de barrido aumenta. Esta tendencia general se produce para optimizar el proceso ya que, el tiempo total de exposición cambia de manera dramática con el valor del diámetro del haz. Por ejemplo, el tiempo total de exposición de un mismo diseño pasa de 15 a 45 minutos cuando se cambia el tamaño de apertura mediano (que da una corriente de 0.1 nA) por uno pequeño (que da una corriente de 0.01 nA). Tal diferencia de tiempo no sería significativa sino se considera que, en nuestro caso, cada diseño se expone entre 6 y 12 veces sobre cada muestra.

Con la finalidad de optimizar el tiempo de exposición, en esta tesis emplearemos dos valores para el tamaño de la apertura del haz: el mediano para los motivos que no requieren resolución submicrométrica y, el tamaño pequeño para los motivos que requieren mayor resolución. La corriente de electrones que se obtiene con ambas aperturas es de 0.1 nA y 0.01nA, respectivamente.

Elección del espaciado o paso entre puntos de exposición

Para conseguir un solapamiento óptimo de los motivos, es decir, que el solapamiento entre exposiciones adyacentes no sea excesivo pero que, al mismo tiempo, se alcance la dosis mínima en todo el motivo, se debe seleccionar un valor de espaciado acorde con el valor de la apertura del haz ya que, este es el que determina el diámetro efectivo del haz. En nuestro caso, hemos empleado dos valores para la apertura del haz y por tanto dos valores de espaciado diferentes. Los espaciados utilizados han sido 20 nm para el valor de apertura pequeño (equivalente a una corriente de haz de 0.01 nA) y, el de 40 nm para el valor de apertura mediano (equivalente a una corriente de haz de 0.1 nA).

Elección de las dosis de exposición

El valor óptimo de exposición se conocerá a partir de la batería de ensayos. Para ello se decidió exponer varias veces un mismo motivo en el que únicamente se cambió la dosis de exposición. En nuestro caso los diferentes motivos fueron organizados para formar arreglos con forma cuadrada donde la dosis se incrementó proporcionalmente comenzando por el

motivo inferior izquierdo (dosis menor) y terminando en el motivo superior derecho (dosis mayor).

Para fijar el valor máximo y mínimo de dosis de nuestros ensayos se tomó en cuenta el valor de dosis que el fabricante recomienda para cada valor del voltaje de aceleración. Para cada uno de los voltajes de aceleración del ensayo se ajustó el rango de dosis para que éste cubriese los valores que van desde un 30% hasta un 300% del valor sugerido.

4.2.4 Revelado de las muestras expuestas al haz de electrones

El proceso de revelado consiste en remover el PMMA que ha sido expuesto y, para ello, se expone la muestra a un baño de solución reveladora. El principio químico bajo el cual opera la solución reveladora es el mismo que se emplea para todos aquellos casos en los que se generan roturas de las cadenas moleculares mediante la exposición al haz de electrones. La solución reveladora escogida debe ser un mal solvente para el PMMA no expuesto pero un buen solvente para el PMMA con bajo peso molecular. Por esta razón la mayoría de soluciones reveladoras son una mezcla de dos solventes: uno de ellos debe ser un buen solvente para el material expuesto mientras que el otro debe ser un mal solvente. De manera que regulando las proporciones de ambos se controla la dinámica y la termodinámica del proceso de disolución del PMMA.

La idea que yace detrás de la correcta proporción de los compuestos del revelador es la siguiente: se establece en base a un compromiso que debe estar entre colocar una baja proporción del buen solvente para evitar la disolución del PMMA no expuesto y, colocar suficiente proporción de buen solvente para que el tiempo de revelado sea corto y, de esa manera, evitar el aumento de volumen que sufre el PMMA cuando se pone en contacto con algunos reveladores [9]. Lamentablemente, al emplear líquidos reveladores muy agresivos se empeora el contraste ya que la parte superior del PMMA que hace frontera con la zona expuesta se redondea y, en consecuencia la resolución final de la litografía se ve afectada [10].

En esta tesis, el revelador empleado para todas las muestras expuestas al haz de electrones fue una mezcla de metil isobutil cetona (MIBK) e isopropanol (IPA) en una proporción 1 a 3. Una ventaja adicional que posee esta mezcla es que puede emplearse a temperatura ambiente gracias a que su temperatura óptima de trabajo está muy próxima (21-23 °C). En cuanto al papel que juegan los dos componentes de la mezcla: el MIBK está entre lo que se denomina un buen y un mal solvente para el PMMA, mientras que el IPA no se disuelve en IPA [11].

Históricamente, la proporción 1:3 de MIBK:IPA ha sido la más usada a la hora de revelar las resinas de PMMA. Esto se debe a que la cantidad de PMMA no expuesto que resulta disuelto es prácticamente despreciable y, por tanto, dicha proporción ofrece un buen balance entre contraste y sensibilidad [12].

Para todas las muestras en las que se empleó la litografía con haz de electrones se aplicó el siguiente procedimiento: primero se sumergió la muestra en un envase con el líquido revelador por 45 s y, seguidamente, se sumergió en otro envase que contenía únicamente IPA por 30 s. El paso final del proceso de revelado consiste en el secado de la muestra. Al finalizar los 30 s en IPA la muestra se coloca sobre un pliego de papel adsorbente con la película de PMMA hacia arriba y se sujeta firmemente por los lados con una pinza. En ese momento se aplica un flujo de gas nitrógeno sobre su superficie hasta que toda la muestra queda completamente seca.

4.3 Búsqueda de las condiciones de exposición óptimas para la litografía

Ya hemos comentado que para optimizar las condiciones de exposición también hay que tomar en cuenta factores como el tiempo total de exposición. Por lo tanto, dependiendo de las exigencias del diseño una misma muestra posee diferentes combinaciones de parámetros que optimizan el proceso de exposición. Es por tal motivo que en esta tesis se buscan dos combinaciones de parámetros: los que optimizan la exposición de motivos con dimensiones características submicrométricas, en los cuales se emplea un tamaño de apertura pequeño (equivalente a una corriente de haz de 0.01 nA) y un segundo conjunto de parámetros para optimizar la exposición de motivos con dimensiones características mayores al micrómetro, en los cuales se emplea el tamaño de apertura mediano (equivalente a una corriente de haz de 0.1 nA).

Para investigar cuales son las condiciones óptimas de exposición para los motivos con dimensiones características submicrométricas, para cada uno de los voltajes de aceleración seleccionados, se expuso dos veces un arreglo de 25 grupos, donde cada grupo contiene un arreglo cuadrado de 11 x 11 exposiciones puntuales. Cada grupo ocupa un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ y fue expuesto bajo las mismas condiciones de exposición pero, entre grupos, se cambió el valor de dosis. Para evitar que la influencia de s exposiciones de grupos adyacentes l efecto proximidad

Para evitar que, a causa del efecto proximidad, la exposición de un grupo interfiera con la de su vecino, los grupos fueron separados entre si una distancia de $2 \mu\text{m}$.

Tal como veremos más adelante, la configuración elegida para nuestros ensayos permite obtener, en un mismo experimento, gran cantidad de información relevante como, por ejemplo: el diámetro efectivo de haz y como éste cambia en función de la dosis o, la dosis mínima de revelado.

En la tabla 4.3 se presenta el rango de dosis que se cubrió con los 25 grupos expuestos para cada voltaje de aceleración.

Voltaje de aceleración (KV)	Dosis mínima ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Dosis máxima ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Dosis Sugerida ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
5	30	360	70
10	30	360	115-120
20	25	750	250
30	35	1050	350

Tabla 4.3: Rangos de la dosis evaluada para cada uno de los voltajes de aceleración.

Para el ensayo se seleccionó una muestra muy similar al tipo de muestras en los que estamos interesados. Se trata de un sustrato de NdGaO_3 (NGO) cristalino ($5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$) sobre el cual se creció una capa delgada de LSMO ($\sim 40\text{nm}$) mediante pulverización catódica.

Para conocer el resultado de los ensayos no se observará la muestra al final de la etapa de revelado sino que, en ese momento, primero se depositará, con la técnica de pulverización catódica, una capa delgada de Pt ($\sim 40\text{nm}$) y, posteriormente la muestra se someterá a una etapa de *lift-off* o limpieza para retirar todo el PMMA de la muestra y, finalmente, la muestra se observará con un SEM después de que haya sido secada con un flujo de gas nitrógeno.

Este último procedimiento facilita el análisis de resultados porque al final, sobre la muestra únicamente quedará depositado el Pt de aquellas exposiciones que superaron la dosis mínima de revelado.

En la figura 4.1 se presentan cuatro imágenes de SEM, una para cada voltaje de aceleración, donde se observan los resultados del ensayo.

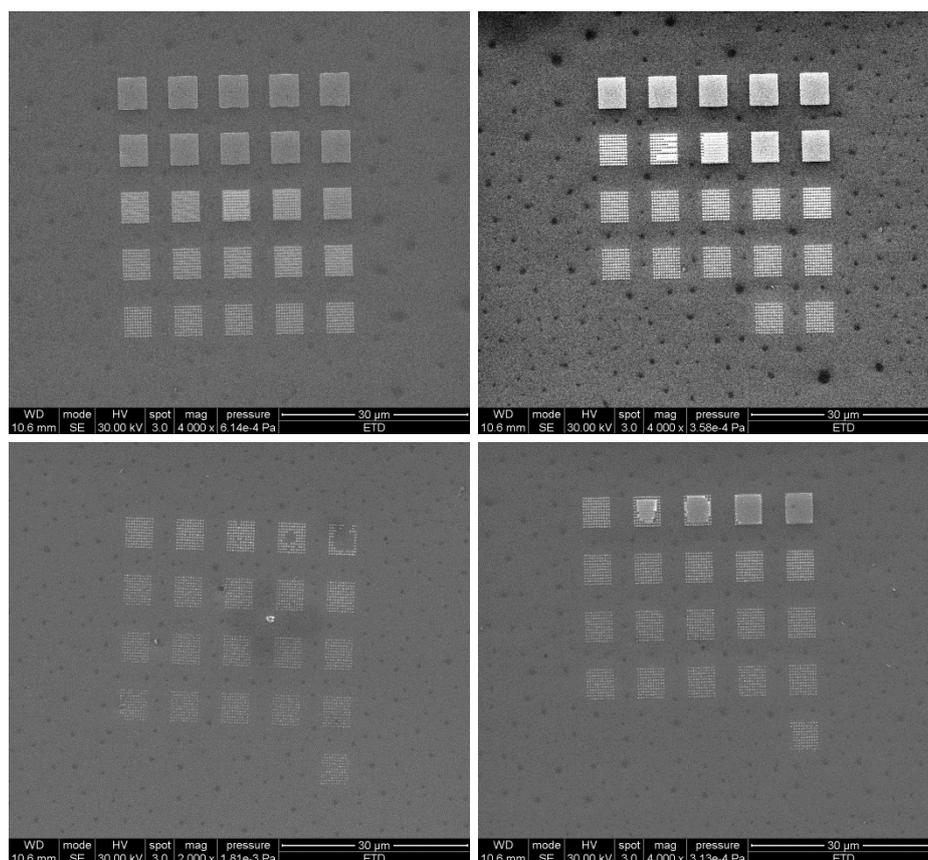


Figura 4.1: Resultado de los ensayos realizados para buscar las condiciones óptimas de exposición. En sentido horario comenzando por la superior derecha se tiene 4 imágenes correspondientes con los siguientes voltajes de aceleración: 5, 10, 20 y, 30 kV. En cada imagen se expusieron 25 grupos, en los que cada uno consta de 11 x 11 exposiciones puntuales idénticas.

La observación más obvia que se desprende de la figura 4.1 es que, exceptuando la imagen correspondiente a un voltaje de aceleración de 5 kV, en algunos grupos de la parte inferior de la imagen no se alcanzó la dosis mínima de revelado y, por ello, el Pt no quedó depositado en ellos.

La ausencia de algunos grupos correspondientes a los menores valores de dosis se ve justificada porque, a grosso modo, la sección transversal de colisión inelástica decrece proporcionalmente con el aumento de la energía de los electrones [13]. Por ejemplo, con un voltaje de aceleración de 10 KV, el platino no queda depositado en la muestra hasta que la dosis no alcanza los $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

En la figura 4.2 se presenta una imagen detallada del grupo expuesto con menor valor de dosis para un voltaje de aceleración de 5 kV. Se observa claramente que 120 de las 121 exposiciones consiguieron que el Pt quedara depositado sobre la superficie de la muestra y, en vista del porcentaje que representa el disco faltante, la explicación más probable es que ese disco se encontraba débilmente adherido a la superficie y se desprendió durante la etapa de lift-off.

Otra observación importante acerca de la figura 4.2 es la buena uniformidad de tamaño presente en los discos de Pt, con lo cual, se concluye que, en esas condiciones de exposición, la distancia entre exposiciones es mayor que la distancia del efecto proximidad.

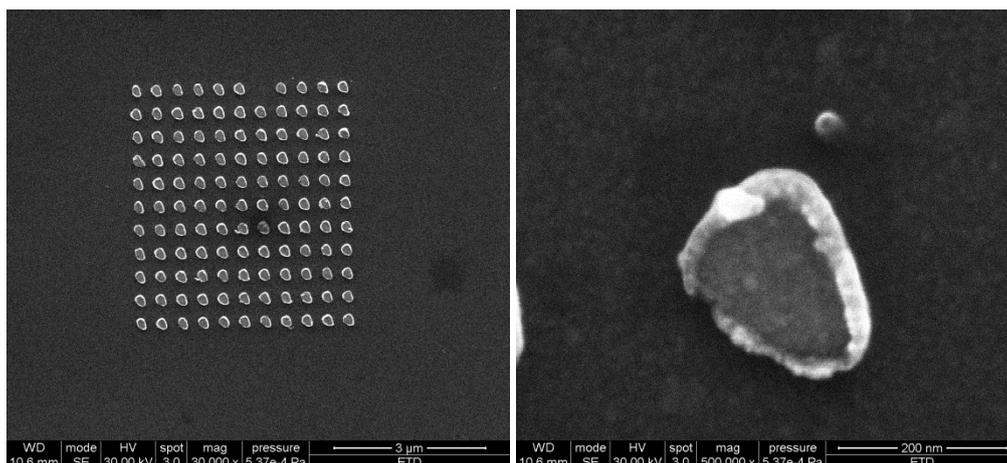


Figura 4.2: Imágenes de SEM de un arreglo de 11x11 discos de Pt (izquierda) y de uno de los discos del arreglo (derecha) obtenidos con litografía con haz de electrones aplicando una dosis de $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un voltaje de aceleración de 5 kV.

En la figura 4.2 también se presenta una imagen detallada de uno de los discos de Pt. A partir de ella se deduce que el disco tiene un diámetro aproximado de 150 nm. Adicionalmente, a partir de ambas imágenes de la figura 4.2, se aprecia claramente que los discos de ese grupo no son perfectamente circulares sino que presenta una forma ovalada.

Continuando con los grupos expuestos a 5 kV, después de mirar detalladamente la morfología de los diversos grupos se concluye que las consecuencias del efecto proximidad comienzan a ser claramente visibles a partir de un valor de dosis de $94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, véase la imagen izquierda de la figura 4.3. En esa imagen queda patente que con esa separación entre exposiciones y al emplear un valor de dosis 133% superior al recomendado se consigue que una exposición repercuta sobre las vecinas. De manera gráfica esto se traduce en que el diámetro de los discos crece a medida que aumenta el número de vecinos, véase la imagen izquierda en la figura 4.3.

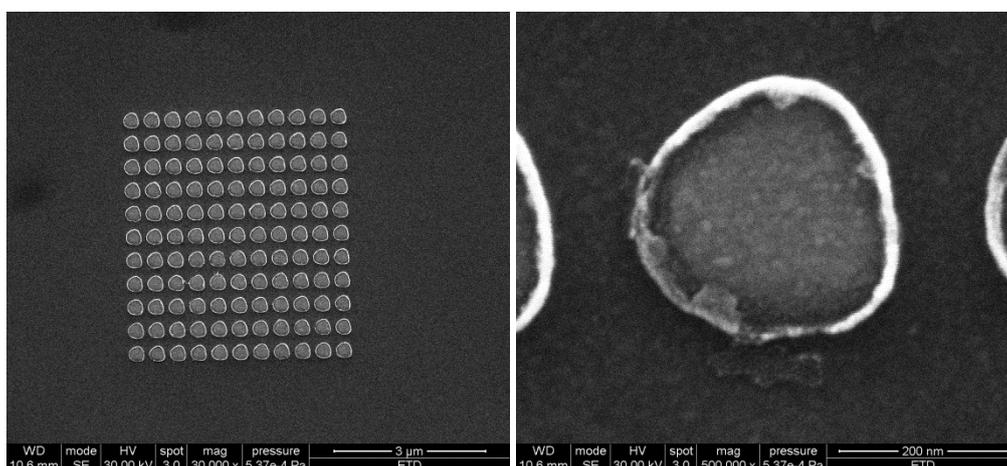


Figura 4.3: Imagen de SEM de un arreglo de 11x11 discos de Pt (izquierda) y de uno de los discos del arreglo (derecha) obtenidos con litografía con haz de electrones aplicando una dosis de $94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un voltaje de aceleración de 5 kV.

Otra observación importante se desprende de la imagen derecha de la figura 4.3, donde se muestra en detalle uno de los discos de Pt. En ella se observa claramente que, exceptuando los bordes, la superficie de esos discos es uniforme.

Conocer y estudiar el efecto proximidad es relevante porque permite conocer cuál es la distancia mínima a partir de la cual se interfieren las exposiciones adyacentes bajo unas

determinadas condiciones de exposición. En teoría, la distancia efectiva del efecto proximidad aumenta cuando se incrementa el voltaje de aceleración. Por tanto, es aún más importante estudiar el efecto proximidad en los ensayos expuestos con voltajes de aceleración mayores que 5 kV.

Un análisis cuantitativo, realizado con la aplicación ImageJ [14], de un grupo expuesto bajo las siguientes condiciones: voltaje de aceleración de 20 kV, separación entre exposiciones de 500 nm y, una dosis de $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, arrojó que la dispersión de tamaño entre los discos de Pt es de tan solo un 11%.

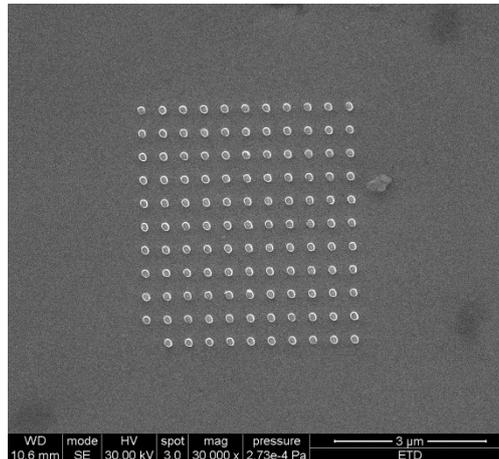


Figura 4.4: Imagen de SEM de un arreglo de 11x11 discos de Pt en el que se empleó una dosis de $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un voltaje de aceleración de 20 kV.

Tal como es de esperarse, la mejor resolución se consiguió cuando el voltaje de aceleración es máximo (30 kV). En la figura 4.5 se muestran dos imágenes del grupo expuesto con un valor de dosis del 90%, respecto al recomendado por el fabricante ($350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). A partir de la imagen adquirida con mayor magnificación se deduce que el diámetro de los discos es de 120 nm, aproximadamente.

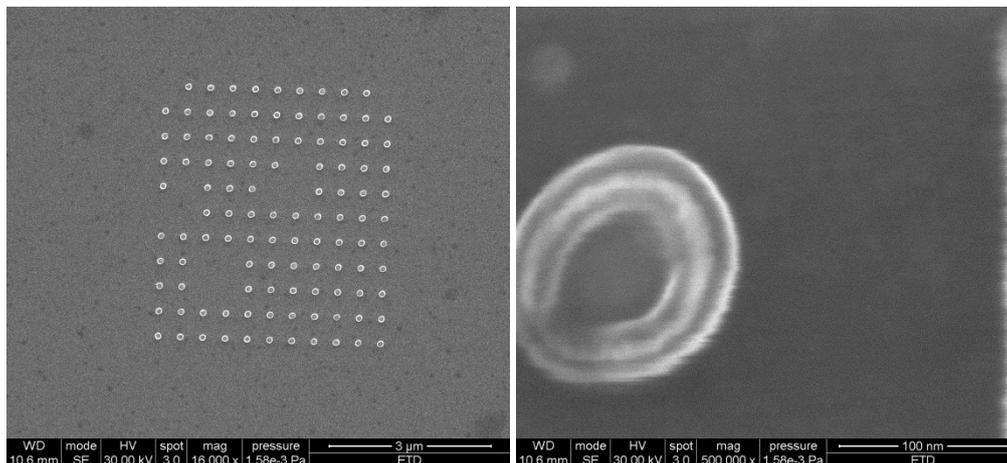


Figura 4.5: Imágen de SEM de los discos de Pt obtenidos a partir de 11x11 exposiciones con un voltaje de aceleración de 30 keV y una dosis de $315 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (izquierda) y, detalle de uno de los discos de Pt (derecha).

4.4 Limpieza del PMMA y procedimiento para su completa eliminación

En general, el último paso de cualquier secuencia de litografía consiste en retirar completamente todo el PMMA de la muestra. Este paso cobra vital importancia en aquellos procesos de fabricación donde se aplican más de una secuencia de litografía ya que, cualquier defecto en la limpieza de la muestras puede causar un defecto en la capa de resina de los procesos siguientes.

Uno de los procedimientos estándar para la etapa de limpieza es el siguiente: se sumerge el sustrato con el PMMA en un vaso de precipitados que contiene 20 ml de acetona y, posteriormente, se aplica ultrasonido durante 1 minuto. Finalmente, el sustrato se extrae del baño de acetona y se seca con un flujo de gas nitrógeno sobre un folio de papel absorbente.

Comúnmente se cree que un procedimiento estándar de limpieza como el descrito en el párrafo anterior es suficiente para retirar todo el PMMA de las superficies de las muestras al final del proceso, sin embargo, reportes recientes y diversos estudios realizados dentro de esta tesis nos permite concluir que esto no es cierto y que, al final del proceso queda una capa delgada de PMMA sobre la superficie de las muestras [15].

En algunos de nuestros experimentos resulta de vital importancia que la muestra quede completamente libre de residuos de PMMA. Por ejemplo, la capa residual de PMMA resultó ser un problema para conseguir un contacto eléctrico estable en aquellos experimentos donde se inducen cambios locales de las propiedades físicas del LSMO. En esos experimentos, la punta de AFM debe tener un contacto eléctrico estable durante su barrido por las nanoestructuras de LSMO para que los cambios deseados se produzcan.

En las siguientes subsecciones describiremos los distintos procedimientos que ensayamos con la finalidad de que la superficie de las muestras quedase completamente libre de residuos de PMMA.

4.4.1 Eliminación de residuos mediante el uso del RIE con oxígeno

Dentro del grupo de técnicas de limpieza de residuos basadas en el uso del plasma, la técnica de decapado reactivo con iones (RIE) de oxígeno es la favorita. Ello se debe a que es la que ofrece menor decapado físico de la superficie debido al impacto de los iones y, por otra parte, es la más reactiva de las técnicas, con lo cual, elimina rápidamente el material orgánica residual que se encuentre en la superficie.

Tomando en cuenta que esta técnica se emplea frecuentemente para inducir defectos en los óxidos complejos como, por ejemplo, las vacantes de oxígeno [16], resulta sorprendente que en los casos de referencias bibliográficas donde se usa como parte de un proceso de nanofabricación no se compruebe que las nanoestructuras conservan las propiedades físicas originales del óxido.

En un experimento realizado por nosotros sobre una capa desnuda de LSMO (~26 nm de espesor) se demostró que después de 12 minutos de RIE (40W de potencia), las propiedades físicas de la muestra cambian significativamente. Por ejemplo si se supone que el espesor de la capa de LSMO no cambia durante los 12 minutos, cosa que discutiremos en el próximo párrafo, se obtiene que la magnetización de la muestra, a una temperatura de 10 K, se redujo en un 36% a consecuencias del RIE, véase la figura 4.6.

Para conocer si los cambios observados en la muestra están relacionados con un cambio en el espesor del LSMO o con la generación de vacantes de oxígeno, la muestra se sometió a un procedimiento de reoxigenación que consiste en aplicarle un recocido (3 horas a 1000 °C)

en una ambiente rico en oxígeno (la atmósfera). Los resultados indican que el recocido no recuperó la magnetización de la muestra, véase la figura 4.6. Este resultado sugiere que después de 12 minutos el RIE, la disminución del momento magnético de la muestra está motivada por una disminución del espesor del LSMO de aproximadamente un 36%.

Por tanto, en vista de que ha quedado demostrado que este procedimiento de limpieza afecta significativamente y en poco tiempo el espesor del LSMO, una recomendación general consiste en controlar la evolución del proceso para que el tiempo de RIE sea el mínimo necesario.

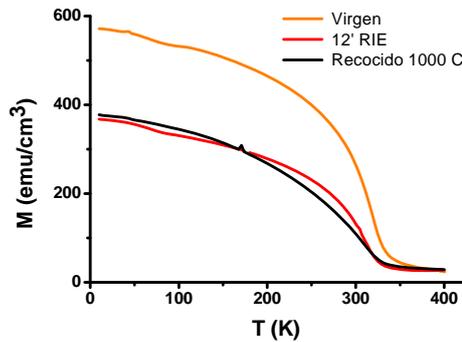


Figura 4.6: Izquierda: curvas M(T) obtenidas con el SQUID después del crecimiento, después de aplicar 12' de RIE de O₂ y después de aplicar un recocido a 1000 °C por 3h. Derecha: resultado de sustraer la M(T) después de aplicar el RIE de la M(T), ambas curvas fueron normalizadas previamente.

4.4.2 Eliminación de residuos empleando solventes químicos

En general, en la industria de semiconductores el proceso de limpieza de residuos consta de dos etapas: primero se realiza una etapa de limpieza física como, por ejemplo, el RIE, la cual se complementa con una segunda etapa de limpieza química como, por ejemplo, el baño de la muestra con alguna solución química. A la primera y segunda etapa de limpieza de residuos se las conoce con los nombres de ashing y stripping, respectivamente.

Debido a que la solución reveladora del PMMA contiene MIBK, el cual es capaz de disolver tanto el PMMA expuesto como el no expuesto, esa fue el producto químico seleccionado para nuestro primer ensayo. Posteriormente se demostró que no fue necesario buscar una segunda alternativa porque el MIBK cumplió con nuestro propósito.

El procedimiento de limpieza empleado fue el siguiente: se tomó una muestra con la heteroestructura de tipo LSMO/STO después de que se llevó a cabo un proceso de nanoestructuración que fabricó contactos macroscópicos unidos por una pista nanométrica. Esta muestra, con una capa residual de PMMA se sumergió en el líquido revelador (20 ml de MIBK:IPA en una proporción 1:3) un tiempo que equivale a 100 veces el tiempo estándar de revelado (45 s). Una vez completados los 4500 s se extrajo la muestra del líquido revelador y se sumergió inmediatamente en IPA por 45 segundos. Finalmente la muestra se seca sobre un pliego de papel adsorbente con un flujo de gas nitrógeno.

Con la finalidad de mostrar como lucen las muestras al final del proceso de nanoestructuración, en la figura 4.7 se incluyen dos imágenes tomadas con SEM. Tal como se observa en la imagen con menor magnificación, se depositó Pt sobre los contactos macroscópicos para facilitar la conexión eléctrica entre uno de los terminales eléctricos del circuito y la muestra. El otro terminal que cierra el circuito lo conforma la punta conductora del AFM. Más adelante dentro de este mismo capítulo se darán todos los detalles del proceso de nanoestructuración del LSMO.

Una prueba de que nuestro procedimiento consiguió retirar todo residuo de PMMA de nuestras muestras se obtuvo con un mapa de corriente (CS-AFM) que se tomó alrededor de la nanoestructura (con un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$), el cual, se incluye en la figura 4.7. En él se observa claramente que la conducción electrónica es homogénea en toda la superficie del LSMO mientras la punta ejerce una fuerza media sobre ella ($\sim 600 \text{ nN}$ de fuerza).

Simultáneamente a la adquisición de mapa de corriente también se adquirió una imagen topográfica del barrido. Esa imagen resulta útil porque nos permitió realizar un perfil topográfico del cual se extrajo el espesor de la capa de LSMO, véase la figura 4.7.

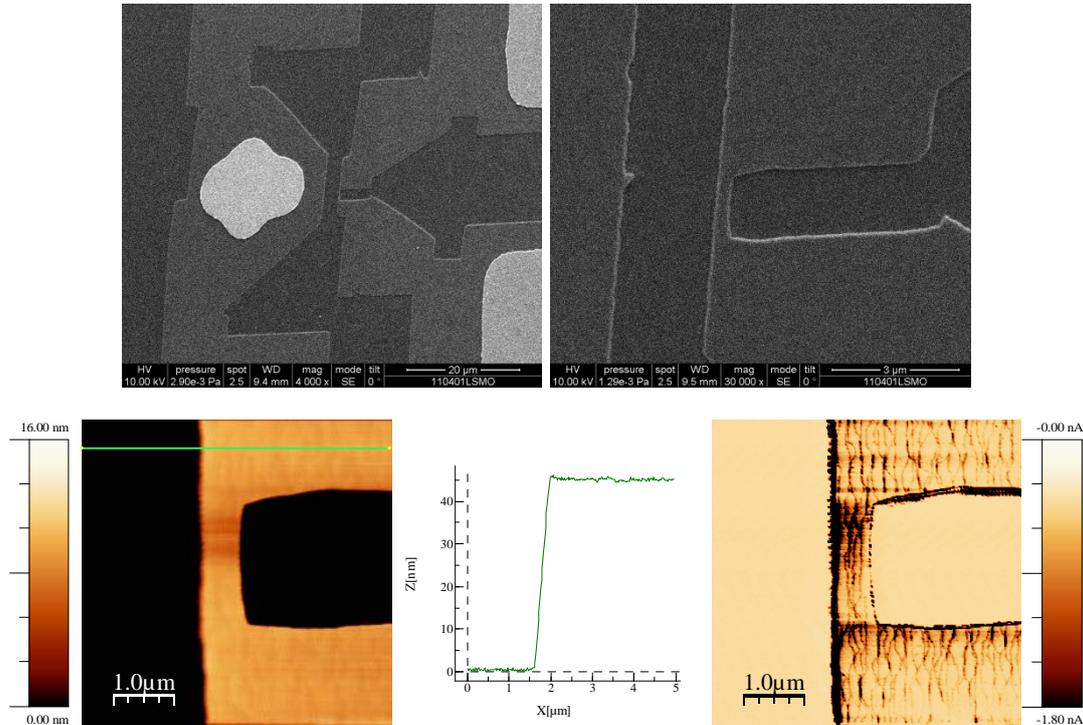


Figura 4.7: Imágenes de SEM de la muestra al final del proceso de nanoestructuración (arriba), imagen topográfica (abajo a la izquierda), perfil topográfico (abajo al centro) y mapa de corriente (abajo a la derecha) adquiridos con un AFM. El perfil topográfico mostrado corresponde a la línea verde de la imagen topográfica.

4.5 Fotolitografía con luz ultravioleta

En esta tesis se empleará el equipo MA1006, también conocido como *MicroWriter*, de la marca SUSS Microtec para realizar todas las exposiciones en las que se emplea la técnica de fotolitografía. En la sección A.7.1 de esta tesis se ofrece información detallada de este equipo. De manera breve se puede decir que este equipo dispone de un conjunto de láseres con diferentes valores de diámetro de haz, de manera que el usuario puede seleccionar el que mejor se adapta a las exigencias de su diseño.

Para realizar la fotolitografía se seleccionó la fotoresina de tonalidad positiva Microposit® S1813 de la compañía Shipley. Esta fotoresina incorpora los últimos avances en el desarrollo de solventes, los cuales fueron desarrollados para disminuir la toxicidad de los residuos que se generan con la fotolitografía. En nuestro caso, el solvente de nuestra fotoresina es un monometil éter acetato de propileno glicol, el cual está considerado, en bajas concentraciones, como un producto biodegradable y de baja toxicidad.

El sistema polimérico que emplea la resina S1813 es el Novolac, un tipo de polímero fenólico. Por otra parte, el compuesto fotoactivo que hace que el Novolac cambie su

solubilidad es un compuesto tipo diazo (diazo compuesto). La concentración volumétrica de Novolac es de entre un 11 y 21% mientras que la del diazo es de entre un 1 y un 9%.

Además de las propiedades de su solvente, otras razones por las que se seleccionó la fotoresina S1813 son las siguientes: presenta buena mojabilidad sobre un gran abanico de superficies, ofrece una buena resolución lateral (es posible crear motivos separados por tan solo 480 nm), su superficie es muy uniforme después del cocido y, reacciona frente a un amplio rango de longitudes de onda del espectro ultravioleta (de 350 a 450 nm).

En esta tesis se empleó únicamente la litografía óptica o fotolitografía con luz ultravioleta para exponer motivos cuyas dimensiones laterales estén por encima del micrómetro como, por ejemplo, los contactos macroscópicos ($300 \times 300 \mu\text{m}^2$) que servirán de puente entre las nanoestructuras y los cables que van a los equipos de medida. Por tal motivo, todas las exposiciones de foto litografía se realizaron con el láser que posee un diámetro característico de $5 \mu\text{m}$, el cual, resulta ser el de mayor diámetro de nuestro equipo y, por tanto, el que consigue un tiempo total de exposición menor.

En todos los procesos de fabricación donde se empleó la fotolitografía se siguió la siguiente secuencia de subprocesos:

- **Centrifugado y curado de la fotoresina**
- **Diseño de los motivos**
- **Exposición de la fotoresina**
- **Revelado**

A continuación, en las siguientes subsecciones se describirá detalladamente cada paso de la secuencia anterior.

4.5.1 Centrifugado y curado de la fotoresina

En términos generales, para la fotoresina se siguió la misma secuencia descrita para el caso del PMMA, véase la sección 4.2.1 de este capítulo. La única diferencia radica en que para la fotoresina se aplican otros valores para el centrifugado y el curado. Concretamente, los valores seleccionados para la fotoresina se recogen en las tablas 4.4 y 4.5.

Tipo de fotoresina	Tiempo de centrifugado (s)	Velocidad de centrifugado (rpm)	Tiempo desde 0 hasta 3500 rpm (s)	Espesor de la capa de PMMA (nm)
S1813	60	4500	2.3	1400 ($\pm 10\%$)

Tabla 4.4: Condiciones de centrifugado de la fotoresina.

Para evitar que el espectro ultravioleta de la luz solar o de las bombillas incandescentes y fluorescentes de uso común provoque la reacción involuntaria de nuestra fotoresina, las muestras en las que se aplicó fotolitografía se mantuvieron en todo momento dentro de una sala especialmente acondicionada con fuentes de luz que no emiten en el espectro ultravioleta.

Tipo de fotoresina	Temperatura de curado ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo de curado (s)
S1813	120	60

Tabla 4.5: Condiciones de curado de la fotoresina.

4.5.2 Diseño de los motivos

Los motivos para fotolitografía se diseñaron en la aplicación CleWin 4 de la compañía WieWeb [17]. El diseño creado con esta aplicación se guardó en el formato denominado

“formato intermedio común” o CIF, por sus siglas en inglés, el cual es uno de los formatos compatibles con nuestro *MicroWriter*.

4.5.3 Exposición de la fotoresina

Una vez que se carga el diseño a exponer en el sistema informático del *MicroWriter*, el primer paso de la etapa de exposición consiste en cargar y alinear la muestra. Para ello primero se ajusta su altura para que la capa de fotoresina se ubique en el punto focal del láser y, posteriormente, la alineación se realiza marcando la posición de tres de los vértices de nuestra muestra. Con esto último se consigue que la posición y orientación de la exposición con respecto a la muestra coincida con la del diseño.

Si se compara con la litografía con haz de electrones, el número de parámetros que debemos seleccionar para exponer la fotoresina es pequeño. En nuestro caso, como la exposición se realiza con un láser, una vez que se ha ajustado la altura de la muestra únicamente queda por decidir el valor de dosis.

Para seleccionar el valor de dosis se realizó el siguiente ensayo: se tomó un diseño que contiene motivos con dimensiones similares a las de nuestros experimentos, se expusieron diversas heteroestructuras del tipo LSMO/STO cubriendo un rango de dosis alrededor del valor recomendado por el fabricante, posteriormente, se revelaron siguiendo el procedimiento de la próxima sección y, finalmente, se analizaron los resultados con un microscopio óptico.

Después de analizar los resultados concluimos que el valor de dosis óptimo para nuestra combinación de sustrato, fotoresina y diseño es 210 mJ/cm^2 . Por tanto, este será el valor de dosis que emplearemos en todos los procesos de fotolitografía. Bajo estas condiciones, el tiempo promedio en que se completó la exposición de cada muestra fue de 20 minutos.

4.5.4 Revelado de las muestras expuestas a la luz ultravioleta

El mecanismo que gobierna el cambio de solubilidad en la fotoresina seleccionada es el siguiente: el Novolac sufre un drástico cambio de solubilidad al exponerlo a la luz ultravioleta ya que, gracias a la presencia del Diazo, se produce lo que se conoce como reacción química de Wolf, la cual es una reorganización del Diazo [18].

El método empleado para el revelado consiste en sumergir la muestra dentro de un baño de revelador Microposit® MF-319 de la marca Shipley. Este revelador ha sido diseñado especialmente para conseguir patrones de alta resolución cuando se usa en combinación con algunas fotoresinas de la serie S1800, como por ejemplo, la S1813.

De manera detallada, el procedimiento empleado para el revelado fue el siguiente: se sumergen las muestras expuestas de un vaso de precipitado con 20 mL de revelador durante 60 segundos y, durante todo el tiempo de inmersión se agita el vaso de precipitado con movimientos suaves y circulares para crear un flujo circular del líquido revelador. Esto último se realiza con la finalidad de mejorar la solubilidad de la fotoresina expuesta y para evitar que se vuelva a depositar sobre las zonas que quedan libres de resina.

Una vez concluido el tiempo de revelado, la muestra se retira del líquido revelador y se sumerge en agua desionizada para detener el revelado y, de esta manera, evitar que el líquido revelador continúe disolviendo lo que queda de fotoresina. Después de sumergir el sustrato durante 30 segundos en agua desionizada la muestra se deposita sobre un folio de papel absorbente y se seca aplicando sobre él un flujo de gas nitrógeno.

4.6 Limpieza de la fotoresina y procedimiento para su completa eliminación

EL método de limpieza estándar para retirar la fotoresina al final del proceso de litografía es el siguiente: se sumerge la muestra, durante 3 minutos, dentro de un vial con 20 ml de acetona mientras que el vial se pone en contacto con un baño de ultrasonido. Una vez concluido el tiempo se sumerge la muestra, por 3 minutos, dentro de otra vial que contiene 20 ml de agua desionizada. Finalmente, la muestra se seca con un flujo de gas nitrógeno sobre un folio de papel absorbente.

Al igual que ocurrió con la litografía con haz de electrones, la técnica de AFM nos permitió concluir que la técnica de limpieza estándar no es suficiente para dejar la superficie de la muestra completamente libre de residuos.

En vista del éxito que se obtuvo con el empleo del líquido revelador para el caso de la resina de PMMA, decidimos probar la misma estrategia para limpiar los residuos de fotoresina. Evidentemente, para limpiar los residuos de fotoresina empleamos el líquido revelador para fotoresina y, el procedimiento de limpieza fue el siguiente: una vez finalizado el procedimiento de limpieza estándar se sumerge la muestra, un tiempo de 4500 s, en un vial con 20 mL de líquido revelador Microposit® MF-319 e, inmediatamente, se sumerge la muestra en otro vial con 20 mL de agua desionizada por 3 minutos. Finalmente, la muestra se seca con un flujo de gas nitrógeno sobre un folio de papel absorbente.

Para comprobar la eficacia de nuestra estrategia de limpieza se empleó la misma técnica experimental que fue usada para el caso del PMMA. Tanto las imágenes topográficas como las del mapa de corriente demostraron que nuestro procedimiento deja la muestra libre de residuos de fotoresina.

4.7 Decapado químico: una ruta alternativa para la nanoestructuración

En nuestro caso, el óxido complejo sobre el que se realizará la nanoestructuración es el LSMO. La diferencia entre el proceso de nanoestructuración que nosotros planteamos y los comúnmente usados se encuentra en la etapa de grabado. Por tanto, el procedimiento que seguimos para las etapas previas y posteriores al grabado es idéntico al que se emplea para la nanoestructuración con grabado físico.

La ruta alternativa que nosotros planteamos cambia el decapado físico por la técnica de decapado químico, es decir, que la muestra se pondrá en contacto con un líquido que decapará el LSMO expuesto pero dejará intacto el LSMO cubierto con la resina.

Para estudiar el nivel de calidad de nuestra ruta alternativa se analizarán dos aspectos de la muestra resultante: se observará la calidad presente en la morfología de las nanoestructuras y, por otra parte, se compararán las propiedades físicas del LSMO en las nanoestructuras resultantes con las que tenía el LSMO antes de la nanoestructuración. Para estudiar las propiedades físicas del LSMO se medirán diversas curvas de magnetotransporte del LSMO antes y después de realizar la nanoestructuración. Para dicho estudio se llevará a cabo una nanoestructuración que denominaremos *nanoestructuración de prueba* sobre una heteroestructura del tipo LSMO/STO (el espesor del LSMO es de 27 nm).

Debido a que las manganitas exhiben una fuerte correlación entre sus propiedades magnéticas y electrónicas [19], las medidas de magnetotransporte constituyen una herramienta adecuada para analizar las propiedades físicas del LSMO. Esto es precisamente lo que se hizo para conocer las propiedades físicas del LSMO una vez que fue sometido al proceso

de nanoestructuración. En cambio, La caracterización de las capas de LSMO antes de la nanoestructuración se realizó a través de sus propiedades magnéticas mediante medidas con el magnetómetro SQUID.

El diseño escogido para la nanoestructuración de prueba fue el de micropuentes de entre 0.5 y 3 μm de ancho y, de entre 3 y 8 μm de largo. Con la finalidad de obtener medidas precisas para nuestras curvas de magnetotransporte, se fabricó una configuración de cuatro puntos de medida para cada micropuente.

Previamente al proceso de nanoestructuración se realizaron dos acciones sobre la muestra: la primera consistió en medir las propiedades físicas de la capa delgada de LSMO con un magnetómetro y, luego, la segunda acción consistió en fabricar terminales metálicos macroscópicos para facilitar la conexión eléctrica entre los instrumentos de medida y las nanoestructuras. Para esta segunda acción se empleó fotolitografía y con ello se consiguió que cada terminal del micropuente de LSMO cuente con un terminal eléctrico macroscópico ($400 \times 400 \mu\text{m}^2$ de área y 40nm de espesor).

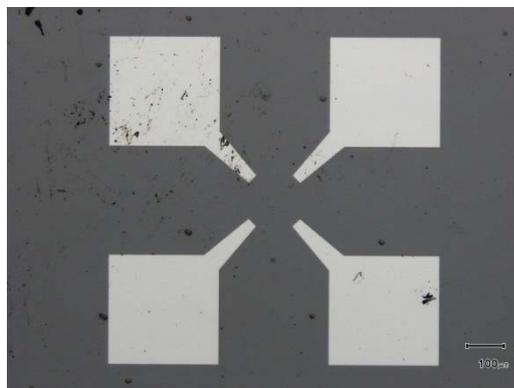


Figura 4.8: Imagen de microscopía óptica de 4 contactos de Pt que se obtienen al final del primer subproceso de nanoestructuración por vía húmeda. La barra de escala equivale a 100 μm .

El material seleccionado para los terminales metálicos macroscópicos fue Pt y éste fue depositado con la técnica de pulverización catódica. Una descripción detallada del instrumento y las condiciones experimentales empleadas para la deposición del Pt se encuentran en la sección A.3.1, la cual se encuentra en el apéndice de esta tesis

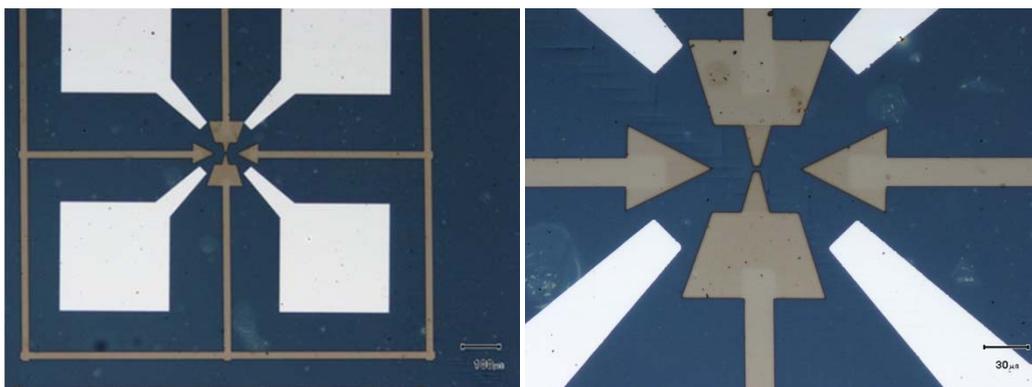


Figura 4.9: Imágenes de microscopía óptica a distinta magnificación tomadas al final de la etapa de revelado, es decir, justo antes de la etapa de decapado por vía húmeda. Las zonas de color gris corresponden con zonas desnudas de LSMO y, por tanto, zonas que entraran en contacto con el líquido que ataca y decapa el LSMO.

En la figura 4.8 se presenta una imagen de microscopía óptica de una zona de la superficie de la muestra, la cual fue tomada antes de comenzar el proceso de nanoestructuración pero después de que ya se han sido fabricado los terminales metálicos

macroscópicos. Tomando en cuenta las dimensiones que ocupa cada micropuente con sus respectivos contactos, el máximo número de micropuentes que se pudo fabricar en los 5 x 5 mm² de la muestra fue 16.

En la figura 4.9 se muestran dos imágenes obtenidas con microscopía óptica del estado de la muestra al final de la etapa de revelado pero antes del grabado. En ella aparece en color gris el patrón expuesto, el cual corresponde con el LSMO que quedará expuesto al decapado por vía húmeda y, en color azul y plateado, el resto de la superficie que se encuentra cubierto de PMMA y, por tanto, se encuentra protegido del decapado químico. Adicionalmente, en color blanco, también aparece en la imagen los contactos de Pt que fueron fabricados en el primer subproceso.

Para realizar el decapado químico se toma la muestra cuando se encuentra en el estado de figura 4.9 y se sigue el siguiente procedimiento: justo antes de comenzar el decapado se prepara una solución de H₂SO₄ y H₂O₂ disuelta en agua al 0.001%. Entretanto, la solución de H₂SO₄ y H₂O₂ se prepara con una concentración al 1% de H₂SO₄ disuelto en H₂O₂ que, a su vez, viene de fábrica disuelto al 30% en agua.

La correcta elección del tiempo de decapado no es una tarea sencilla porque por una parte, con un tiempo inferior al necesario no se consigue decapar todo el LSMO de las zonas expuestas y, en consecuencia, todos los terminales eléctricos de la muestra estarán cortocircuitadas por una capa conductora de LSMO y, por otra parte, con un tiempo excesivo se produce un decapado adicional que modifica las dimensiones de los motivos expuestos.

En vista de que el tiempo justo de decapado también depende del espesor de la muestra, se diseñó un procedimiento de decapado por etapas en el que al final de cada período se mide la evolución del decapado. Para medir la evolución del decapado se midió la resistencia entre dos terminales que pertenecen a nanoestructuras diferentes y sólo se detuvo el proceso de decapado en la etapa que estos dos terminales alcanzan una resistencia infinita. La razón por la cual estos dos terminales deben mostrar resistencia infinita con un correcto decapado es porque, tal como se observa en la figura 4.9, cada nanoestructura cuenta con un cerco que la aísla eléctricamente del resto.

En la primera etapa del decapado primero se sumerge la muestra en la solución por un tiempo de 60 segundos e, inmediatamente, la muestra se sumerge por 30 segundos en un vial con agua destilada (60mL). Esto último detiene completamente el decapado de la muestra. Una vez finalizado el tiempo dentro del agua destilada, la muestra se seca con un flujo de gas nitrógeno sobre un folio de papel adsorbente. En la segunda y sucesivas etapas del decapado se realiza el mismo procedimiento anterior pero con un tiempo de decapado de 10 segundos.

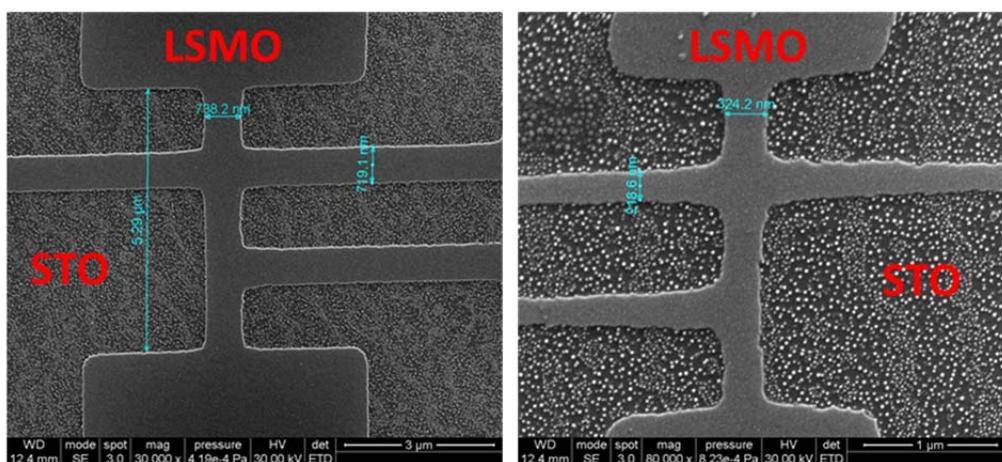


Figura 4.10: Imágenes de SEM de dos de los micropuentes de LSMO obtenidos con el procedimiento de nanoestructuración por grabado químico.

Para medir la resistencia eléctrica al final de cada etapa de decapado se empleó la estación de pruebas PM6 de la compañía SUSS Microtec, la cual posee unas agujas que sirven para perforar el PMMA y entrar en contacto con los terminales de nanoestructuras distintas y, para conocer el valor de resistencia entre ellos se midió una curva I-V (voltaje en función de la corriente en un rango que va desde $-10 \mu\text{A}$ a $+10 \mu\text{A}$) utilizando una fuente Keithley 2400.

Dos de las imágenes que nos permitieron evaluar la calidad del procedimiento de nanoestructuración propuesto se presentan en la figura 4.10. Resulta evidente a partir de la imagen izquierda que es posible conseguir nanoestructuras con un bajo valor de la rugosidad lateral. Además de la baja rugosidad lateral, las imágenes de mayor magnificación de los bordes nos revelan que estos bordes son abruptos (no mostrados). En este caso el ancho de la pista fue de 738 nm pero, tal como lo demuestra la figura derecha, con el grabado químico también es posible fabricar micropuentes con un ancho de 324 nm.

En cuanto a las propiedades físicas del LSMO una vez nanoestructurado, las curvas de conducción electrónica en función de la temperatura y el campo magnético de la figura 4.11 reflejan que las propiedades físicas del LSMO nanoestructurado son las mismas que las del LSMO antes de la nanoestructuración. Para llegar a esta conclusión se comparó el comportamiento de nuestras curvas con las de reportes anteriores, las cuales, fueron medidas con la técnica de Van der Pauw a partir de una película delgada de LSMO que fue depositada con el mismo procedimiento y sobre el mismo sustrato, véase la referencia X.

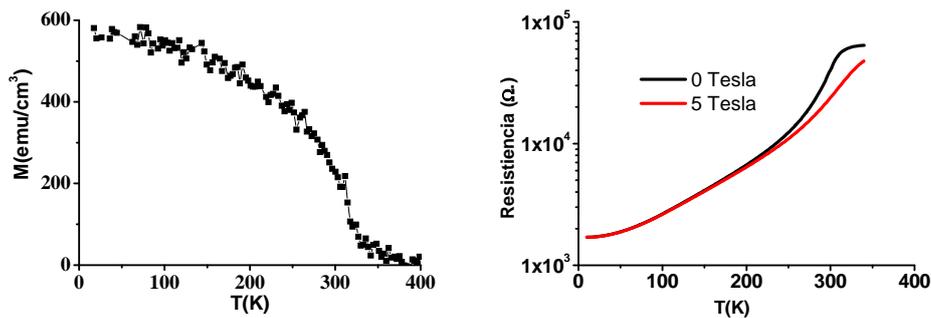


Figura 4.11: Curva de magnetización del LSMO/STO antes de la nanoestructuración (izquierda) y curvas de magnetotransporte en función de la temperatura de uno de los micropuentes de LSMO de la misma muestra. Mientras se midió la curva de magnetización se aplicó un campo magnético de 0.1 Tesla.

Otra manera de confirmar que el proceso de nanoestructuración no modifica las propiedades originales del LSMO es comparando que el valor de la temperatura de transición entre las fases ferromagnética y paramagnética, también conocida como temperatura de Curie (T_c), se mantiene inalterada. El valor de la T_c antes del proceso de nanoestructuración se extrajo a partir de la curva de magnetización en función de la temperatura (grafico a la izquierda en la figura 4.11), mientras que, el valor de la T_c después de aplicar el proceso de nanoestructuración se extrajo de la curva de magnetoresistencia en función de la temperatura (grafico a la derecha en figura 4.11).

4.8 Estrategia para fabricar TJs destinadas al estudio de la intercara

Los resultados publicados recientemente acerca de dispositivos electrónicos basados en óxidos complejos coinciden en que, para avanzar hacia su aplicación tecnológica, se debe aumentar el conocimiento acerca de los fenómenos que ocurren en las interfases del óxido complejo con las barreras y los contactos metálicos.

En esta sección se describirá una estrategia que permite el estudio metódico y cuantitativo de los fenómenos relacionados con las interfases LSMO/barrera, de manera que los resultados obtenidos con distintas muestras y diferentes barreras puedan compararse.

La estrategia planteada aquí comienza con la fabricación de decenas de MTJs sobre una misma muestra, lo cual permite conseguir una estadística para descartar aquellos resultados erróneos como, por ejemplo, los que provienen de MTJs con cortocircuitos puntuales “pinholes”. La configuración empleada aquí para las MTJs es la siguiente: Pt (~15 nm)/barrera aislante (~4 nm)/LSMO (~30 nm). Aquí se emplean los paréntesis para mostrar el espesor de cada uno de las partes del dispositivo.

Para caracterizar la interfase se emplea una estrategia que ya ha sido utilizada en el pasado, véase la referencia [20]. Ésta consiste en trazar una curva de corriente versus voltaje del dispositivo con ayuda de una punta conductora de AFM. En el capítulo 7 de esta tesis se explicara detalladamente todo el experimento de caracterización, en este momento únicamente nos restringiremos al proceso de nanoestructuración que nos permitirá fabricar los dispositivos.

El procedimiento de fabricación propuesto aquí pretende conseguir una buena calidad de la intercara formada por barrera aislante y el Pt, con la finalidad de minimizar la contribución de esa intercara al momento de caracterizar la interfase que forma la barrera aislante con nuestro óxido complejo (LSMO).

El procedimiento para la fabricación de las MTJs es el siguiente: se depositan de manera sucesiva y, dentro de la misma cámara, los tres componentes esenciales del dispositivo con la técnica de pulverización catódica. Sobre un sustrato de STO (5 x 5 mm² y 0.5 mm de espesor) primero se deposita el LSMO, luego la barrera aislante y, finalmente la capa delgada de Pt.

Para conseguir un arreglo de electrodos de Pt aislados eléctricamente entre sí a partir de una capa continua se combinó la técnica de litografía con haz de electrones con la técnica de grabado físico con plasma (80% de O₂ y 20% de Ar). Para ello, primero se sigue el procedimiento de litografía para fabricar discos de Pt (~ 15 nm de espesor) que se depositan sobre la capa delgada de Pt, posteriormente se remueve toda la resina de la muestra y se introduce en el plasma hasta que el Pt continuo se ha decapado por completo y, en consecuencia, queden los discos de Pt aislados eléctricamente entre si.

En la figura 4.12 se presentan una imagen topográfica del arreglo de MTJs que se obtienen al final del proceso de nanoestructuración y, también se incluye un perfil topográfico de uno de los dispositivos.

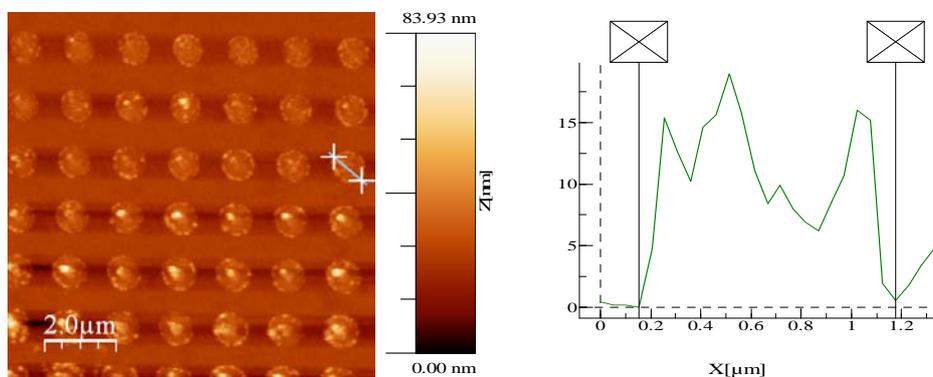


Figura 4.12: Imagen topográfica de AFM de un conjunto de TJs al final del procedimiento de nanoestructuración (izquierda) y, una curva del perfil topográfico del discos de Pt indicado en la imagen izquierda (derecha). La imagen topográfica mostrada se obtiene después de aplicar un filtro de aplanado sobre la obtenida originalmente.

A partir de la curva del perfil topográfico se extrae que las dimensiones de ese disco son, aproximadamente, 1 μm de diámetro y 15 nm de espesor, véase la figura 4.12. La imagen topográfica de AFM también revela una buena homogeneidad de forma entre los discos. Esto es fundamental para formar una estadística con los resultados provenientes de distintos discos.

4.9 Conclusiones

La primera mitad de este capítulo se dedicó a los ensayos de exposición que nos permitieron determinar las condiciones óptimas de exposición para nuestras exigencias de diseño y tipo de muestra.

Las condiciones óptimas de exposición debían cumplir dos premisas: buena fidelidad del patrón con respecto al diseño y mínimo tiempo de exposición. Tal como hemos visto para el caso de la litografía con haz de electrones, durante una misma etapa de exposición pueden emplearse diferentes condiciones de exposición con la intención de minimizar el tiempo total de exposición. Es por ello que en nuestros experimentos hemos encontrado dos condiciones óptimas: una que emplea una apertura de haz mediana (equivalente a una corriente de haz de 0.1 nA) para los motivos mayores al micrómetro y otra con apertura de haz pequeña (equivalente a una corriente de haz de 0.01 nA) para los motivos sub-micrométricos.

Por otra parte, gracias a que hemos combinado las técnicas de litografía con haz de electrones con la técnica de fotolitografía, se logró establecer un tiempo promedio de nanoestructuración de 6 horas por muestra.

Otro de los resultados importante de este capítulo es que se consiguió un procedimiento de limpieza para retirar todo los residuos de resina que dejan los procesos de litografía. Este último procedimiento nos permitirá realizar, en los posteriores capítulos, los experimentos donde se emplea una punta conductora de AFM para modificar localmente las propiedades físicas del LSMO.

En la segunda mitad del capítulo se emplearon los conocimientos adquiridos en la primera mitad para realizar dos procesos de nanoestructuración diferentes. El primero de ellos nos permitió demostrar que es posible realizar la nanoestructuración de óxidos complejos con el método de grabado químico y, luego, las curvas de magnetotransporte demostraron que este método alternativo conserva intactas las propiedades físicas que tenía el LSMO antes de comenzar la nanoestructuración.

El segundo proceso de nanoestructuración consistió en fabricar MTJs con una buena calidad de interfase entre la barrera aislante y el electrodo superior de Pt, de manera que el efecto de esta interfase se vea minimizado al momento de estudiar la interfase entre el óxido complejo y la barrera aislante. Los resultados obtenidos demuestran que el procedimiento descrito permite fabricar decenas de MTJs aisladas eléctricamente entre si y con una buena uniformidad de tamaño.

Los conocimientos adquiridos aquí nos permitirán realizar las distintas nanoestructuras para los experimentos de los próximos capítulos.

4.10 Referencias

- [1] A. Haghiri-Gosnet and J. Renard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R127 (2003).
- [2] Z. Konstantinović, J. Santiso, L. Balcells, and B. Martínez, *Small* **5**, 265 (2008).
- [3] Y. Tokura, *Reports on Progress in Physics* **69**, 797 (2006).
- [4] G. Bridoux, J. Barzola-Quiquia, F. Bern, W. Böhlmann, I. Vrejoiu, M. Ziese, and P. Esquinazi, *Nanotechnology* **23**, 085302 (2012).

- [5] www.raith.com.
- [6] D. Cumming, S. Thoms, S. Beaumont, and J. Weaver, Appl. Phys. Lett. **68**, 332 (1996).
- [7] A. N. Broers, J. Electrochem. Soc. **128**, 166 (1981).
- [8] A. N. Broers, J. M. E. Harper, and W. W. Molzen, Applied Physics Letters **33**, 392 (1978).
- [9] M. Rooks, E. Kratschmer, R. Viswanathan, J. Katine, R. Fontana, and S. MacDonald, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2937 (2002).
- [10] S. Yasin, D. Hasko, and H. Ahmed, Appl. Phys. Lett. **78**, 2760 (2001).
- [11] J. Greeneich, J. Electrochem. Soc. **122**, (1975).
- [12] A. Olzierski and I. Raptis, Microelectron. Eng. **73**, 244 (2004).
- [13] B. Wu and A. Neureuther, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 2508 (2001).
- [14] <http://rsbweb.nih.gov/ij>.
- [15] I. Maximov, A. A. Zakharov, T. Holmqvist, L. Montelius, and I. Lindau, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures **20**, 1139 (2002).
- [16] Z. Baishun, Q. Zuci, Z. Tianjin, G. Tao, and M. Shaobo, J. Appl. Phys. **101**, 014107 (2007).
- [17] www.wieweb.com.
- [18] W. Kirmse, Eur. J. org. Chem. **14**, 2193 (2002).
- [19] L. Gorkov and V. Kresin, Physics Reports **400**, 149 (2004).
- [20] L. Balcells, L. Abad, H. Rojas, A. Perez del Pino, S. Estrade, J. Arbiol, F. Peiro, and B. Martínez, Small **4**, 365 (2008).

5

Efectos de intercara en uniones túnel magnéticas basadas en manganitas

- 5.1 Introducción
- 5.2 Crecimiento epitaxial de las heteroestructuras
- 5.3 Espesor de la barrera aislante
- 5.4 Magnetismo de las heteroestructuras
- 5.5 Fabricación del electrodo superior de las uniones túnel
- 5.6 Transporte electrónico de las heteroestructuras
 - 5.6.1 Calibración de las curvas de transporte electrónico
 - 5.6.2 Reproducibilidad de las curvas de transporte electrónico
 - 5.6.3 Prueba de que la conducción electrónica es de tipo túnel
- 5.7 Procedimiento empleado para el ajuste de las curvas
 - 5.7.1 Peso del error en el área del disco sobre los parámetros del ajuste
 - 5.7.2 Dispersión de resultados con diferentes TJs
 - 5.7.3 Relación entre la intercara y la rama de la curva I-V
 - 5.7.4 Resultados del ajuste de las curvas I-V
- 5.8 Conclusiones
- 5.9 Referencias

5

Efectos de intercara en uniones túnel magnéticas basadas en manganitas

5.1 Introducción

Los materiales ferromagnéticos (FM) semimetálicos (*half-metallic*) se caracterizan por tener polarización de espín completa lo cual implica que todos sus electrones de conducción tienen los espines paralelos. Éstos son, por tanto, los materiales ideales para el desarrollo de dispositivos de espintrónica [1]. Un ejemplo de este tipo de dispositivos son las uniones túnel magnéticas (MTJs), es decir, una tricapa que tiene en cada uno de sus extremos una capa delgada (con un espesor de entre 20 y 100 nm) de un FM metálico a los que se denomina electrodos y, en medio, una capa ultradelgada (con un espesor de entre 1.6 y 4 nm) de un material aislante, con la intención de que los electrones con polarización de espín crucen por conducción túnel de un electrodo al otro manteniendo la coherencia de espín. Por su parte, aquellas tricapas que también tienen electrodos metálicos pero en las que uno o los dos de ellos no son FM simplemente se les denominan uniones túnel (TJs).

La magnetoresistencia túnel (TMR) es un valor que refleja el cambio de resistencia entre dos estados de la MTJ: uno en el que la dirección de magnetización de sus dos electrodos es paralela y el otro, en que esta dirección de magnetización es antiparalela.

Dentro del grupo de materiales que primero se ha predicho y, posteriormente, se ha demostrado que ciertamente son del tipo *half-metallic*, los más estudiado han sido las manganitas de valencia mixta, es decir, los que presentan una estructura perovskita con fórmula general $RE_{1-x}M_xMnO_3$ donde, RE es una tierra rara y M es uno de los siguientes cuatro elementos: Ca, Sr, Ba, Pb. Concretamente, para las manganitas primero se predijo su carácter de *half-metallic* con cálculos de estructura de bandas y [2], posteriormente se demostró con experimentos de fotoemisión que contaron con detectores de la polarización de los espines [3]. Desde el punto de vista de las aplicaciones, los materiales *half-metallic* como las manganitas de valencia mixta son relevantes porque ellas exhiben un factor de polarización de portadores de conducción próximo al 100%, mucho mayor que el de los típicos ferromagnéticos, ya sea estos metales o aleaciones [4]. Las investigaciones en este campo se han centrado mayoritariamente en la manganita $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO), por ser la que posee la temperatura de Curie más elevada (entre 360 y 370 K dependiendo de las condiciones de deposición). Sin embargo, los resultados obtenidos en MTJ basadas en LSMO han puesto de manifiesto que la TMR disminuye en función de la temperatura mucho más deprisa que la magnetización y se anula para temperaturas muy inferiores a T_c [5-7].

Debido a que la conducción tipo túnel es extraordinariamente sensible a las propiedades de las interfases formada por los electrodos y la barrera aislante [8], la caída pronunciada del valor de TMR en función de la temperatura se ha atribuido a la pérdida de la polarización de espín en dichas interfases. Esta última hipótesis se ha visto claramente reforzada por resultados experimentales que muestran un notable debilitamiento del

ferromagnetismo (reducción de la T_c , menor magnetización) en la interfase del LSMO con un aislante como el SrTiO₃ (STO) o el NdGaO₃ (NGO) [9-11].

Por otra parte, los experimentos de fotoemisión equipados con detectores de polarización de espín detectaron que la polarización de espín de una superficie de LSMO al aire decrece mucho más rápido de lo que lo hace el propio material cuando se encuentra en forma masiva [12]. En conjunto, todos estos resultados han dado pie a que con frecuencia se sugiera que el deterioro de la polarización de espín en función de la temperatura es intrínseca de todas las superficies e interfases de las manganitas como el LSMO [12].

Por tanto, para alcanzar un grado de comprensión más profunda e intentar dilucidar si la limitación está asociada los efectos de la interfase entre los dos materiales o, con las propiedades intrínsecas de la manganita en la interfase se ha de trabajar en dos direcciones: la primera se ha centrado en optimizar los procesos de crecimiento de las MTJs con el fin de obtener interfases abruptas y de alta calidad microestructural y la segunda en el desarrollo/utilización de técnicas locales que permitan una caracterización adecuada de los fenómenos de interfase en óxidos complejos.

El trabajo que se presenta en este capítulo se ha focalizado en este segundo aspecto. En él se presenta una investigación exhaustiva acerca de las propiedades físicas de la interfase formada por el LSMO y cuatro distintas barreras aislantes (I): SrTiO₃ (STO), LaAlO₃ (LAO), NdGaO₃ (NGO) y, MgO mediante técnicas locales. Las técnicas que se han utilizado son, por un lado, el estudio de las propiedades de transporte a través de la interfase LSMO/barrera aislante y por otro, técnicas de radiación sincrotrón, en particular difracción lineal de rayos X (XLD) en la línea UE46-PGM1 del BESSY II.

El estudio de las propiedades de transporte a través de la interfase manganita/barrera aislante se ha utilizado ya previamente para caracterizar la interfase La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃/STO [13]. Brevemente, dicha técnica consiste en realizar curvas de transporte electrónico en una unión túnel configurada de la siguiente manera: el óxido objeto de estudio es el electrodo inferior, un disco de metal noble con diámetro micrométrico es el electrodo superior y, entre estos dos electrodos se encuentra la capa ultradelgada de material aislante. Para obtener las curvas características I-V se emplea un microscopio de fuerzas atómica (AFM) trabajando en el modo de sensibilidad de corriente (CS-AFM) de la siguiente manera: con el electrodo inferior conectado a la tierra del circuito, se posiciona la punta conductora de AFM sobre el disco de metal noble (Pt) y, en ese momento se realizan barridos sucesivos de voltaje (V) mientras se mide la corriente (I). Posteriormente, se realiza el ajuste de dichas curvas I-V mediante la ecuación de Simmons para voltajes de rango intermedio, lo cual permite estimar el espesor efectivo (d) y la energía de la barrera (ϕ_0) [14]. El espesor efectivo de la barrera así determinado puede compararse con el valor de la barrera aislante determinado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y determinar posibles incrementos del espesor efectivo de la barrera asociados a los efectos de interfase.

5.2 Crecimiento epitaxial de las heteroestructuras

El primer material que se crece sobre el sustrato es el electrodo inferior (LSMO). Independientemente del material de la barrera aislante, para todas las muestras se siguió el mismo procedimiento para esta primera deposición. El sustrato sobre el cual se deposita el LSMO es un monocristal de STO (5 x 5 mm² de área y 0.5 mm de espesor) con orientación cristalina (001).

Antes de la deposición los sustratos se limpiaron en un baño de ultrasonido con agua ultra pura (Mili-Q) y posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico de 2h a 1000 °C con la intención de obtener la morfología suave y limpia que es típica de una superficie con

una terminación atómica única de TiO_2 . A partir de la curva de calibración efectuada previamente, se seleccionó el tiempo de crecimiento que corresponde con un espesor de 50 nm, el cual fue confirmado posteriormente con la técnica de reflectometría de rayos X.

Las tres capas que conforman cada uno de los cuatro tipos de TJs fueron depositadas con la técnica de pulverización catódica y, para conseguir que las muestra tuviese el espesor deseado de cada material se realizaron curvas de calibración de la siguiente manera: para cada material se tomó un grupo de cinco sustratos de STO en los que se emplearon las mismas condiciones experimentales pero cambió el tiempo de deposición. Posteriormente, se midió el espesor que corresponde a cada uno de los tiempos con la técnica de reflectometría de rayos X y luego, todos ellos se graficaron para trazar lo que se denomina la curva de calibración y, a partir de ella, se extrae la velocidad aproximada de crecimiento para cada material.

Las condiciones experimentales durante la deposición del LSMO fueron las siguientes: la temperatura del sustrato ($900\text{ }^\circ\text{C}$) y la presión de trabajo de la mezcla de oxígeno y argón se mantuvieron constantes. Antes de comenzar la deposición se ajustó el porcentaje relativo de argón en la mezcla (de entre 0 y 40%) con la intención de conseguir una velocidad de crecimiento de entre 1 y 3 nm por minuto. Con estas condiciones se promueve un mecanismo de crecimiento capa a capa que genera una manganita con una superficie ultra plana (~ 0.5 nm de rugosidad media) [15]. Una vez concluido el tiempo de deposición del LSMO se realiza un recocido *in-situ* de una hora a $900\text{ }^\circ\text{C}$ en un atmósfera rica en oxígeno (350 Torr) con la finalidad de mejorar las propiedades magnéticas del LSMO [16].

Una vez concluida la etapa de crecimiento del LSMO se procedió a depositar in situ la capa ultradelgada del material aislante (1.6 ± 0.2 nm de espesor). Las condiciones de deposición fueron las mismas para los cuatro materiales que formarán las barreras aislantes. La temperatura durante el crecimiento fue de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Para conocer el grado de tensión entre el sustrato y el LSMO se realizó el mapa recíproco (Q-plot) alrededor del máximo de reflexión (103). Para ello se empleó un difractómetro Bruker D8.

El Q-plot de la heteroestructura STO/LSMO/Au se presenta en la imagen izquierda de la figura 5.1. El hecho de que la línea vertical superpuesta atravesase los dos máximos de reflexión (debido al poco espesor del Au, su señal no es lo suficientemente fuerte para que se observe con esta técnica): uno correspondiente al sustrato y el otro correspondiente a la capa de LSMO nos permite concluir que la capa de LSMO crece coherentemente tensionada sobre el STO.

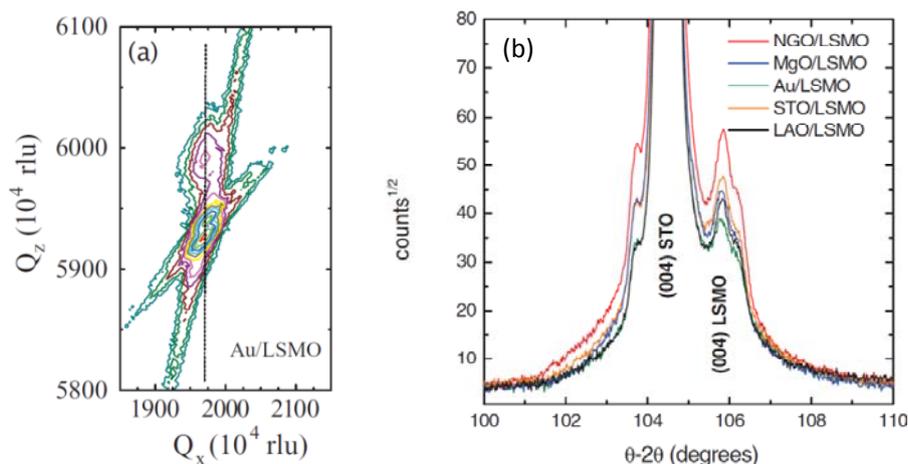


Fig. 5.1: (a) Q-plot alrededor del pico de difracción (103) de la heteroestructura STO/LSMO/Au. (b) superposición de los barrido θ -2 θ de todas las muestras alrededor del pico (004) del LSMO. Ambas figuras fueron extraídas de la referencia [17].

Mientras que el Q-plot nos aporta información acerca del parámetro de red del sustrato y de la capa de LSMO en el plano basal, la imagen derecha de la figura 5.1 nos aportará

información acerca del parámetro de red de ambos pero en el eje axial (parámetro c). En dicha imagen se muestran los barridos $\theta-2\theta$ de todas las muestras y demuestran que, tomando la notación pseudocúbica, el parámetro c de todas las capas de LSMO es de $0.3870(3)$ nm, véase la figura 7.1(b). A partir de los dos resultados de la figura 5.1 se concluye que, en todas las muestras, las capas de LSMO son homogéneas y coherentemente tensionadas en todo su volumen [17]. Ambas técnicas experimentales se describen en detalle en la sección A.4.1 del apéndice.

Para obtener información acerca de las capas ultradelgadas se empleó un AFM. A través de imágenes topográficas pudimos conocer la morfología de su superficie. Tal como se parecía en la figura 5.2, exceptuando la muestra cubierta con Au, dicha morfología es homogénea (con una rugosidad media < 0.5 nm) y reprodujo la típica morfología de terrazas que típicamente se observan en los sustratos de STO con orientación (001).

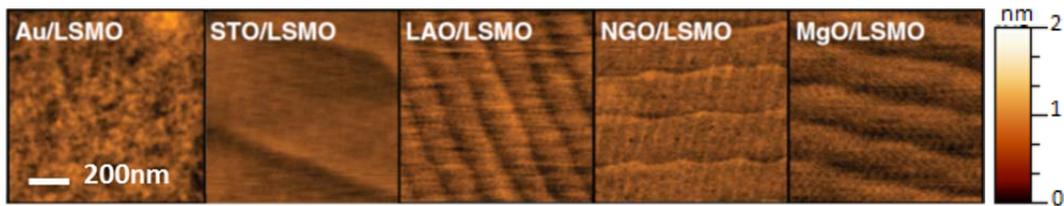


Fig. 5.2: Imágenes topográficas de las diferentes muestras obtenidas con AFM en modo no contacto, imagen tomada de la referencia [17].

5.3 Espesor de la barrera aislante

Para determinar el espesor real de la barrera aislante se ha utilizado la técnica de TEM porque los espesores de barrera utilizados están por debajo del límite de la técnica de reflectometría de rayos X. Al tratarse de una técnica que requiere de personal especializado y muchas horas de trabajo para dejarla preparada para la observación, desde un principio supimos que no tendríamos los resultados de este estudio en menos de dos semanas. Por tanto, fuimos especialmente meticulosos a la hora de realizar la curva de calibración de los materiales de la barrera con la finalidad de conseguir la mayor precisión posible.

En la figura 5.3 se presenta una micrografía de TEM de alta resolución de la sección transversal de la interfase formada por el LSMO y la barrera de LAO. Ésta imagen confirma que el espesor real de la interfase concuerda muy bien con el valor nominal (1.6 nm) y también muestra claramente que la intercara es de alta calidad por las siguientes razones: es plana, uniforme y atómicamente abrupta; no se observan impurezas ni defectos, tampoco se observa interdifusión de elementos químicos a ambos lados de la intercara ni dentro de la barrera.

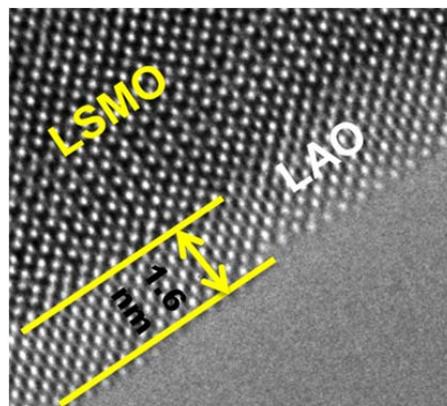


Fig. 5.3: Micrografía de TEM con alta resolución de la sección transversal de la intercara formada por el LSMO y el LAO.

5.4 Magnetismo de las heteroestructuras

Para conocer las propiedades magnéticas de nuestras muestras se midió la curva de magnetización (M) en función de la temperatura (T). Para ello se empleó un magnetómetro tipo SQUID y, durante cada medida, se aplicó un campo magnético paralelo al plano de las capas de 5 KOe.

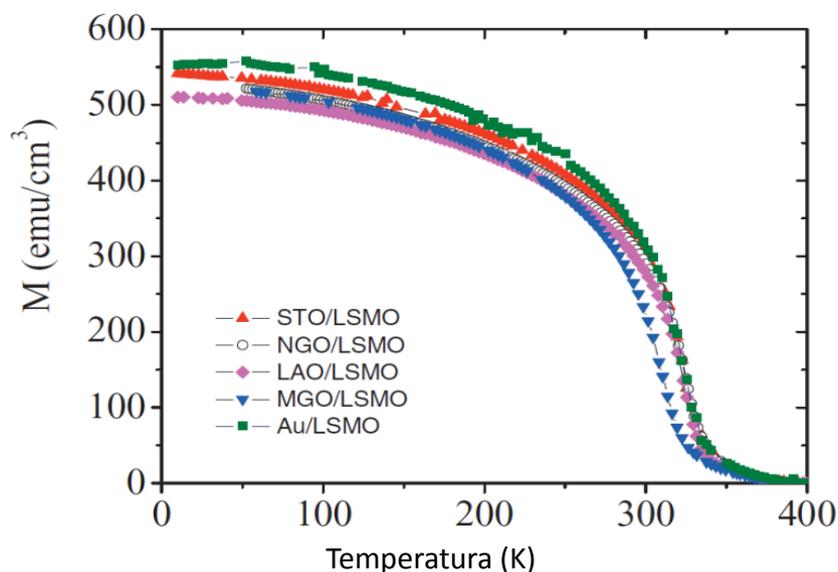


Fig. 5.4: Curvas de $M(T)$ de las diferentes heteroestructuras en la que, adicionalmente, también se incluye la del LSMO cubierto por Au. Durante la medición se aplicó un campo magnético de 5 KOe. Esta figura fue tomada de la referencia [17].

Tal como se observa en la figura 5.4, independientemente del material con el que se cubra el LSMO, las curvas $M(T)$ siguen un comportamiento similar. Exceptuando la muestra cubierta con MgO, la cual tiene una T_c inferior al resto (5% inferior), la T_c de todas las curvas muestras una T_c ligeramente inferior a la del LSMO en estado masivo ($T_c \sim 370$ K) [17].

Una ligera disminución en la T_c también se observa en capas donde el LSMO no está cubierto, es decir, que está expuesto al aire y, en general, este comportamiento se atribuye en la literatura bien a una ligera deficiencia de oxígeno en la capa de LSMO o a la tensión microestructural que el sustrato ejerce sobre las capas [18]. Por tanto, si se toma el LSMO como un todo, desde el punto de vista de una medida macroscópica como es la curva $M(T)$ medida con el SQUID, se puede afirmar que el comportamiento ferromagnético del LSMO de nuestras muestras no se ve afectado por la presencia de las capas ultradelgadas de los diferentes materiales que constituyen la barrera aislante.

A partir de la figura 5.4 se extrae que el valor de magnetización máxima (a una temperatura de 10K) de todas las muestras también es ligeramente inferior que la magnetización de saturación del LSMO ($M_s \sim 590$ emu/cm³) [17]. Sin embargo, hay que recordar que durante todas las medidas se empleó un campo magnético inferior que el requerido para alcanzar la saturación del LSMO y, por tanto, los valores de magnetización obtenidos son ligeramente inferiores. En cambio, cuando se aplicó un campo magnético mayor que el de saturación, todas las muestras a excepción de la cubierta con MgO (la cual mostro un valor 5% inferior al resto), alcanzaron la magnetización de saturación del LSMO.

Más adelante en este capítulo discutiremos las razones por las que la muestra con el LSMO cubierto con MgO presenta unos valores de T_c y magnetización máxima inferiores que el resto.

5.5 *Fabricación del electrodo superior de las uniones túnel*

Una de las estrategias para estudiar las propiedades físicas de la interfase formada por una manganita y una barrera aislante (I) pasa por medir las curvas características I-V a través de la interfase LSMO/barrera aislante [19].

Con anterioridad en el grupo se han realizado medidas de curvas I-V mediante el uso de un microscopio de fuerzas atómicas trabajando en modo corriente (current sensing). El método consiste en posicionar una punta conductora de AFM sobre la heteroestructura del tipo manganita/I y, de esa manera, utilizar la punta de AFM a modo de electrodo superior de la unión túnel. Sin embargo, dichas medidas tienen una fuerte dependencia en factores extrínsecos (fuerza aplicada, humedad ambiente, contacto de la punta, etc.) lo que motiva elevada dispersión de los resultados [13, 20].

Con tal de eliminar todos estos efectos extrínsecos en el grupo se ha desarrollado una metodología que permite realizar medidas de curvas I-V con un alto grado de reproducibilidad. El método se basa en la fabricación de electrodos superiores metálicos, típicamente Au o Pt, sobre los que se posiciona la punta conductora de AFM [13]. La razón por la que éste procedimiento consigue resultados reproducibles es porque se minimiza la dependencia de las curvas de factores tales como: la fuerza aplicada por la punta de AFM sobre la superficie, el diámetro de la punta y, la rugosidad superficial de la barrera aislante [21].

Con la finalidad de que las curvas de transporte ofrezcan mayoritariamente información proveniente de la intercara que es objeto de estudio, es decir, la formada por la manganita y la barrera aislante, se debe minimizar el valor de la resistencia de contacto en la intercara formada por la barrera aislante y los electrodos de metal noble. Adicionalmente, el área de los electrodos superiores está limitada por el valor de impedancia del instrumento de medida y, en el caso de nuestro instrumento, dicha área debe limitarse a un rango que va desde $1 \mu\text{m}^2$ hasta los $100 \mu\text{m}^2$.

En estudios publicados con anterioridad, para cumplir con las dos exigencias del párrafo anterior, se optó por técnicas lentas y complejas para la fabricación de los electrodos superiores [13, 22]. En esta oportunidad probaremos un método de fabricación basado en la litografía con haz de electrones, el cual es mucho más rápido y flexible. Como comparación, mientras que el método aquí propuesto para la fabricación de los electrodos superiores tarda 6 horas, los métodos anteriores al menos duplican ese lapso de tiempo.

El procedimiento propuesto aquí para la fabricación de los electrodos superiores se describió detalladamente en la sección 4.8 de esta tesis. Brevemente, se deposita el metal noble (Pt) *in-situ*, es decir, sin romper el vacío de la cámara de crecimiento, para garantizar que la intercara entre la barrera aislante y el electrodo superior tiene una baja resistencia de contacto. En este punto la muestra es una tricapa del tipo LSMO/I/Pt donde el Pt está en forma de capa continua. Para conseguir que los electrodos tengan las áreas deseadas primero se deposita un arreglo de discos de Pt con $1 \mu\text{m}$ de diámetro sobre la tricapa con las dimensiones deseadas usando la técnica de litografía con haz de electrones y, posteriormente, se realiza el decapado físico de la muestra hasta que justamente se consigue eliminar la capa continua de Pt.

Al final del procedimiento descrito en esta sección se obtiene una heteroestructura con la siguiente secuencia: STO/LSMO/I/Pt($\sim 15 \text{ nm}$).

5.6 *Transporte electrónico de las heteroestructuras*

Para obtener las curvas de transporte electrónico de la unión túnel se empleó el modo de sensibilidad de corriente del AFM (CS-AFM). En este caso, la punta del AFM debe ser una

punta conductora. Para nuestros experimentos seleccionamos una punta de Si cubierta con una película de diamante dopado con boro. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente y el procedimiento que ahora se describe se repitió con todas las muestras.

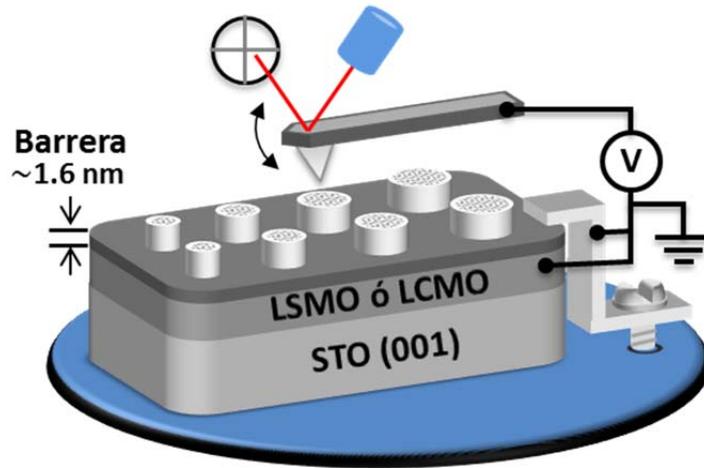


Figura 5.5: Esquema del montaje experimental empleado para medir la conducción electrónica de una unión túnel mediante la técnica de CS-AFM.

En la figura 5.5 se presenta un esquema del montaje experimental. La tierra del circuito de medida se conectó al LSMO, el cual, pasa a ser un electrodo común para todos los discos de Pt. La primera tarea consistió en realizar un mapa de corriente que nos aportase una visión general de la muestra, es decir, un barrido ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) en modo contacto (aplicando una fuerza de 800 nN) mientras se aplica una pequeña diferencia de potencial entre la punta de AFM y la tierra (40 mV). Debido a que las áreas de los diversos discos del arreglo es la misma, este primer paso permitió conocer dos características acerca de la conducción electrónica de cada muestra: que ésta es homogénea dentro de cada disco pero no todas las uniones túnel tienen la misma conductancia ($G = dI/dV$).

En la figura 5.6 se presenta una de las imágenes obtenidas al concluir este primer paso de la caracterización de las muestras. En ningún momento las imágenes de AFM presentaron los defectos típicos que se originan cuando el instrumento tiene dificultades para seguir correctamente la topografía. Casi siempre en este tipo de muestras, dichos defectos en la imagen aparecen cuando la rugosidad de los electrodos superiores es elevada. Esta última observación es importante porque en aquellos casos en los que la imagen presenta dichos defectos resulta difícil obtener resultados experimentales fiables.

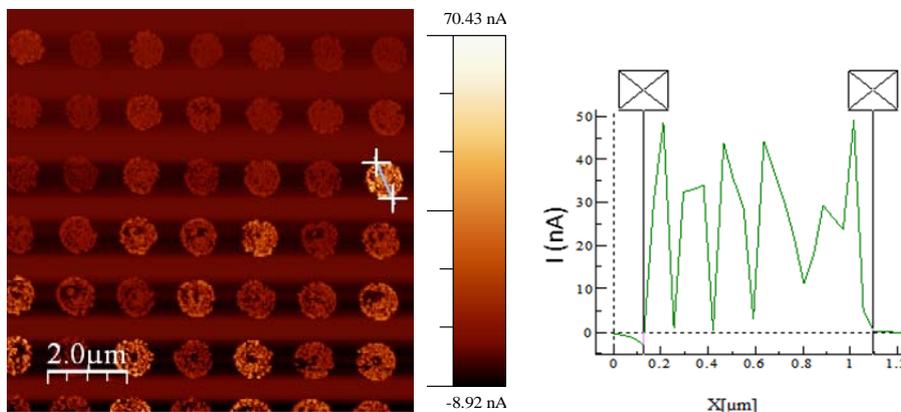


Figura 5.6: Mapa de corriente ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) de la unión túnel LSMO/MgO/Pt que se obtiene con el AFM en modo contacto al aplicar una diferencia de potencial de 40 mV entre la punta de AFM y el LSMO y, perfil de conducción del disco de Pt indicado en la imagen.

Adicionalmente, tal como se aprecia en el mapa de corriente de la figura 5.6, no se detecta corriente eléctrica fuera de los discos de Pt. Esto último confirma que el tiempo de decapado fue suficiente para remover el Pt que formaba una capa continua. El perfil extraído del mapa de conducción, véase la figura 5.6, nos permitió conocer más detalles sobre la “textura” de conducción que presentan los discos. En el perfil de corriente se observa que la respuesta de 40 nA se reduce puntualmente a cero en intervalos que van desde 200 hasta los 400 nm. Este rango de valores coincide con el rango de diámetros de los discos de Pt. Por tanto, el decaimiento puntual de la conducción se atribuye al paso de la punta por los espacios entre los discos de Pt.

La segunda tarea que se realiza antes de comenzar con las curvas de transporte consiste en reducir las dimensiones del barrido hasta que solo se abarca cuatro de las uniones túnel, tal como se muestra en la figura 5.7. Esto último no proporcionará mayor precisión y estabilidad a la hora de posicionar la punta del AFM sobre el lugar deseado.

Una vez que el tubo piezoeléctrico ha alcanzado la estabilidad se comprueba que las condiciones para la medición son las que previamente decidimos: con cada medición debe contener 40 barridos donde se aplica una diferencia de potencial y se mide la corriente y la fuerza que aplica la punta sobre la superficie debe estar entre los 800 y 1000 nN.

El rango de voltajes para los barridos se modificó en función del tipo de muestra hasta que se obtienen curvas con un marcado comportamiento no lineal. Tal como veremos posteriormente, la región de la curva con comportamiento no lineal nos permitirá extraer información clave acerca del mecanismo de conducción de las muestras y las propiedades físicas de la intercara formada por el óxido complejo.

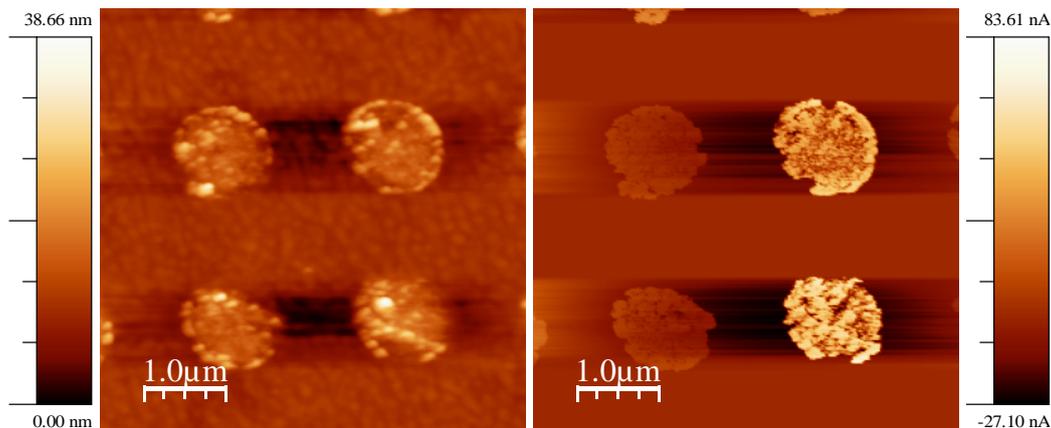


Figura 5.7: Imágenes topográfica (izquierda) y del mapa de corriente (derecha) adquiridas de manera simultánea en las que se aplicó 40 mV sobre la punta durante el barrido de de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Las imágenes corresponden con la muestra que emplea el MgO como barrera aislante.

A la izquierda de la figura 5.8 se presenta una curva de conducción electrónica perteneciente a uno de los barridos realizados al posicionar la punta sobre el disco superior izquierdo de la imagen 5.7. Tal como se aprecia en dicha figura, el comportamiento de la curva de transporte electrónico es no lineal, lo cual es típico cuando la conducción electrónica es tipo túnel.

Se necesita reducir ambas escalas para apreciar que la curva de transporte electrónico está desplazada con respecto a la coordenada (0,0) véase el gráfico a la derecha de la figura 5.8. En nuestro caso, eso significa que si se grafica la conductancia en función del potencial, el mínimo de la curva estaría desplazado del cero unos 20 mV, aproximadamente.

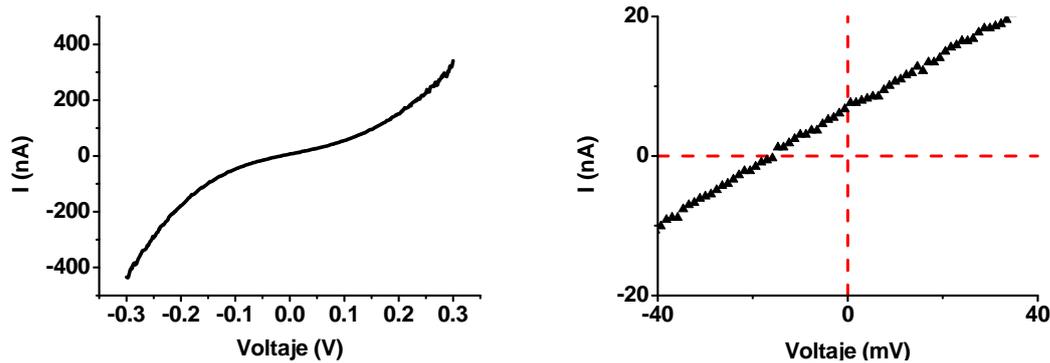


Figura 5.8: A la izquierda, curva de transporte electrónico de la unión túnel LSMO/MgO/Pt obtenida con la técnica CS-AFM al posicionar la punta sobre un disco de Pt y, a la derecha, una ampliación de la curva de la izquierda alrededor de la coordenada (0,0). Las líneas segmentadas son una guía visual para ver el punto de corte entre los dos ejes.

Posteriormente se demostró que el origen de tal desplazamiento se debió a una falla repentina de la calibración del potencial de nuestro AFM durante los momentos previos a la medida. De hecho, el propio fabricante del AFM recomienda calibrar el circuito que controla la diferencia de potencial antes de cada experimento.

En la siguiente subsección se describirá el procedimiento empleado para garantizar que el potencial eléctrico del AFM está correctamente calibrado cuando se realizan las medidas.

5.6.1 Calibración de las curvas de transporte electrónico

En la práctica, una falla en la calibración de potencial del AFM significa que existe un desfase, generalmente de unas pocas decenas de mV, entre el nivel de potencial real y el que se muestra en el panel de instrumentos.

Para garantizar que la calibración del potencial eléctrico del AFM es la correcta cuando se realizan las medidas se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- Utilizando el mismo montaje experimental de la figura 5.5, se realizan mapas de corriente mientras se aplica una diferencia de potencial nula sobre la lámina metálica que sostiene la muestra, la cual, se encuentra conectada a tierra.
- Se reduce progresivamente la escala del perfil de conducción para comprobar si hay flujo de corriente durante el barrido y, en caso de que el instrumento muestre que hay flujo de corriente, se modifica el nivel de potencial de la calibración hasta que desaparece el flujo de corriente.

Para demostrar que el origen del desplazamiento con respecto al cero de las curvas de transporte se deben a una mala calibración del nivel de potencial se realizó el siguiente experimento: se siguió el procedimiento del párrafo anterior para obtener las curvas de transporte con una correcta calibración y, para obtener las curvas con una mala calibración se reinició el AFM antes de realizar las medidas.

El resultado del experimento se presenta en la figura 5.9 y, a partir de él se concluye que el origen del desplazamiento observado en la figura 5.8 es una calibración errónea del nivel de potencial del AFM.

Es importante mencionar que el desplazamiento de la curva no desaparece por completo una vez que el nivel de potencial está correctamente calibrado, sin embargo, esto

viene justificado por el hecho de nuestros electrodos están hechos con materiales diferentes y, por tanto, la barrera de potencial de la unión túnel tiene una forma asimétrica [23].

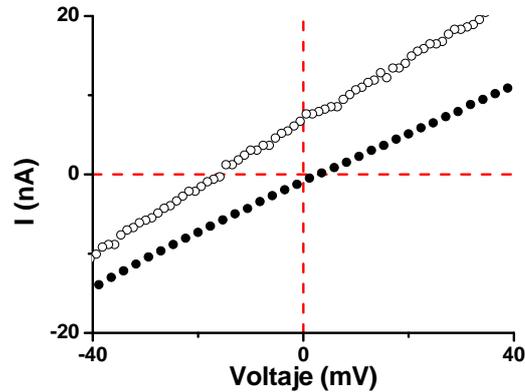


Figura 5.9: Detalle alrededor de la coordenada (0,0) de una curva de transporte electrónico tomada antes (o) y después (●) de corregir la calibración de potencial del AFM.

5.6.2 Reproducibilidad de las curvas de transporte electrónico

En primer lugar se realizó un estudio de la reproducibilidad de los resultados (curvas I-V) que se obtienen al posicionar la punta de AFM en diferentes puntos de un mismo disco de Pt, posteriormente se realizará el mismo estudio comparando curvas I-V medidas en distintos discos de Pt.

Para estudiar la reproducibilidad de las medidas se analizaron los resultados obtenidos de forma secuencial en 20 barridos sobre diferentes puntos de la superficie del disco de Pt.

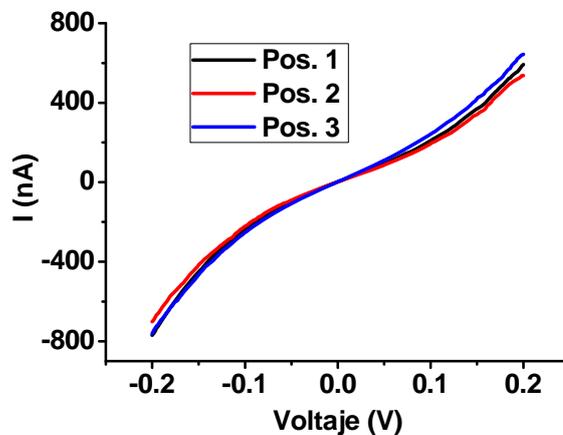


Figura 5.10: Curvas de transporte electrónico que se obtienen en tres posiciones diferentes de un mismo disco de Pt: Pos. 1, Pos. 2 y Pos. 3. Las curvas se tomaron sobre el disco inferior derecho de figura 5.7.

Representando las medidas I-V sobre un mismo gráfico se observa que todas las curvas tomadas en un mismo punto del disco se superponen perfectamente entre sí, es decir, resulta imposible diferenciar unas de otras en el gráfico (este resultado no se presenta aquí). Por otra parte, tal como se observa en la figura 5.10, al comparar curvas I-V obtenidas en diferentes puntos dentro de un mismo disco de Pt se observó una ligera desviación en el valor de la corriente de apenas 8.9% en el punto de mayor discrepancia (200 mV). Como comparación, sirva el dato de que la desviación que se obtiene con el método de posicionar la punta directamente sobre la barrera aislante es de 65.8% (calculado también para una diferencia de potencial de 200 mV del conjunto de curvas que se presentan en la referencia [13]).

Al comparar los dos métodos de medición, una ventaja adicional de emplear un disco metálico como electrodo superior es que la trayectoria formada por los puntos de medición es clara mientras que, se necesita hacer decenas de barridos para obtener una curva con trayectoria clara cuando se posiciona la punta directamente sobre la barrera aislante.

5.6.3 Prueba de que la conducción electrónica es de tipo túnel

Para comprobar que el tipo de conducción observado en las medidas I-V corresponde realmente a conducción por efecto túnel a través de la barrera aislante se ha empleado un procedimiento estándar que consiste en graficar la conductancia en función de la diferencia de potencial (G), donde $G \equiv di/dV$.

Sin pérdida de generalidad, en nuestro caso graficaremos la conductancia normalizada. Tal como se observa en la figura 5.11, donde se superpone una curva parabólica para que sirva de guía visual, la curva de conducción correspondiente a la muestra con barrera de MgO sigue, a grandes rasgos, una trayectoria parabólica. Esto no solo constituye una prueba de que la conducción electrónica es de tipo túnel sino que además, indica que la modalidad de conducción túnel es la denominada conducción túnel elástica [23].

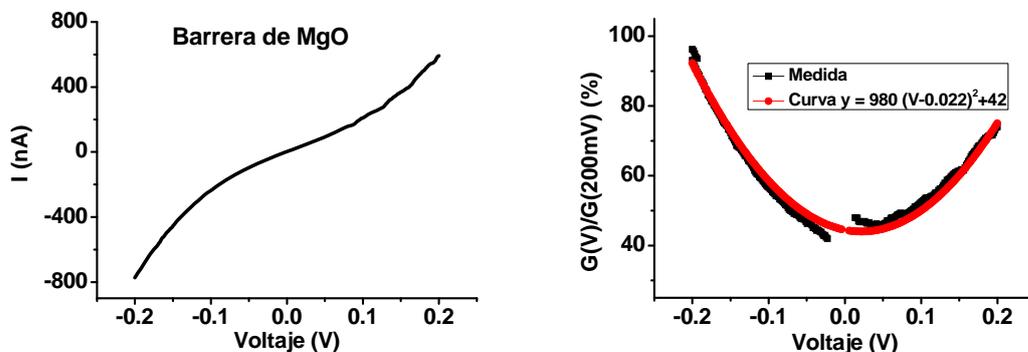


Figura 5.11: Curva característica I-V y su correspondiente curva de conductancia (G) normalizada correspondiente a la muestra con una barrera túnel de MgO. A modo de guía visual, en rojo se superpuso una curva parabólica

Este mismo procedimiento se repitió para el resto de muestras y en todas ellas también se encontró que el mecanismo de conducción dominante es el de tipo túnel elástico.

Debido a que los electrodos de las uniones túnel están hechos de materiales diferentes (LSMO y Pt), cabría esperar que las curvas de conducción túnel fuesen asimétricas. Sin embargo tal simetría no es apreciable a simple vista en la curva de conducción de la figura 5.11 ya que, la curva superpuesta en dicha figura es simétrica. Esto último nos permite concluir que, en la muestra con barrera de MgO, la barrera de potencial tiene forma rectangular [23].

5.7 Procedimiento empleado para el ajuste de las curvas

En esta sección veremos cómo extraer información acerca de las propiedades físicas de la interfase del tipo LSMO/I a partir de las curvas I-V.

Para el análisis de las curvas I-V se han utilizado las ecuaciones propuestas por Simmons, en el año 1963 [14]. Estas ecuaciones ya se han empleado anteriormente en diversas referencias para analizar curvas I-V en LSMO u otra manganita de propiedades físicas similares como la $La_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ [13, 19], la cual posee un comportamiento físico que es, en esencia, análogo al del LSMO. En concreto se ha utilizado el modelo de Simmons para voltajes intermedios que permite ajustar simultáneamente dos de los parámetros físicos que describen

la unión: el espesor efectivo de la barrera (d) y, la energía “altura” de la barrera en unidades de electronvoltios (ϕ_0).

Sin embargo, debido a que dicha ecuación para el caso de un rango de voltajes intermedios ($V < \phi/e$), la dependencia de la conducción electrónica a través de la barrera (J) es un función no lineal en el voltaje (V), con la finalidad de que las curvas experimentales tuviesen la información necesaria para realizar correctamente el ajuste, tuvimos que seleccionar un rango de barrido de voltaje diferente para cada tipo de muestra.

La ecuación propuesta por Simmons para describir la conducción electrónica en una unión túnel en el rango de voltajes intermedios y que, se empleó para realizar el ajuste de nuestros resultados experimentales es la siguiente [14]:

$$J = \left(\frac{e}{2\pi\hbar s^2}\right) \left\{ \left(\frac{2\phi_0 - eV}{2}\right) \exp\left[-(2m)^{1/2} \frac{4\pi s}{\hbar} \left(\frac{2\phi_0 - eV}{2}\right)^{1/2}\right] - \left(\frac{2\phi_0 + eV}{2}\right) \exp\left[-(2m)^{1/2} \frac{4\pi s}{\hbar} \left(\frac{2\phi_0 + eV}{2}\right)^{1/2}\right] \right\} \quad (5.1)$$

Esta ecuación expresa la densidad de corriente (J) en función de diversas variables: la diferencia de potencial o voltaje entre los dos electrodos (V), la energía “altura” de la barrera (ϕ_0) y el espesor de la barrera (s). El resto de factores son constantes: la carga eléctrica y masa del electrón (e y m , respectivamente).

Tomando en cuenta que los resultados experimentales vienen expresados por la corriente (I) en función del potencial (V) y que, la densidad de la corriente (J) es la corriente por unidad de área de conducción, entonces se deduce que el número de variables de las que se desconocemos su valor, a priori, son tres: el área de conducción, ϕ_0 y, s .

Al igual que en anteriores reportes, se tomará el valor del área del disco de metal noble como el valor del área de conducción y, posteriormente, se realiza el ajuste de los dos parámetros que quedan [13, 22]. Sin embargo, debido a que en la práctica siempre existe una pequeña desviación entre el valor del área del diseño y el del disco que resulta del proceso de litografía, en esta oportunidad quisimos evaluar la desviación que introduce ese error en los resultados del ajuste donde se obtienen los valores de s y ϕ_0 . Esto se llevará a cabo la subsección que viene a continuación.

Para realizar el ajuste de las curvas experimentales donde se obtienen los valores de ϕ_0 y s se empleó la herramienta de ajuste de la aplicación OriginLab [24].

5.7.1 Peso del error en el área del disco sobre los parámetros del ajuste

Para evaluar la desviación que sufren los valores de ϕ_0 y s como consecuencia del error en el valor del área de contacto se realizó el siguiente experimento: primero se fijaron en la ecuación (5.1) los tres valores para el área de contacto, ϕ_0 y, s (véase la tabla 7.1), los cuales servirán de referencia para el cálculo de la desviación.

Díámetro del disco (μm)	ϕ_0 (eV)	s (nm)
1.2	0.38	2.5

Tabla 5.1: Valores de referencia fijados para calcular la dispersión que introduce un error en el valor de área de conducción sobre el resto de parámetros que serán ajustados.

Posteriormente, empleando la ecuación 5.1 se calcularon dos curvas de transporte en las que se mantuvieron los valores de ϕ_0 y s de referencia mientras se variaron los valores del área de contacto utilizando valores un 50% mayor y un 50% menor que el área de referencia,

respectivamente y, para ambas curvas se realizó el ajuste para buscar los mejores parámetros de φ_0 y s que describen ambas curvas.

Los resultados demuestran que una desviación del 50% con respecto al valor real del diámetro del área de contacto introduce una variación del 5.3% y 2.8% respectivamente en los valores de referencia de φ_0 y s . Por tanto, teniendo en cuenta que nuestras estimaciones contemplan que el error entre el valor real del área de contacto y el calculado, ya sea a través de las imágenes de AFM o las imágenes de SEM, es menor a un 25%, entonces se obtiene que la desviación generada por este margen de error sobre los valores del ajuste es menor al 2% para ambos parámetros.

5.7.2 Dispersión de resultados con diferentes TJs de una misma heteroestructura

En este apartado estudiaremos la dispersión de φ_0 y s del ajuste para diferentes uniones en una misma muestra.

Para este experimento se seleccionaron tres discos contiguos y se midieron numerosas curvas de transporte sobre cada uno de ellos. Los tres discos seleccionados se encuentran en la figura 5.7 y la nomenclatura empleada para identificarlos fue la siguiente:

Disco (Nr.)	Posición (relativa)
1	Superior izquierda
2	Superior derecha
3	Inferior izquierda

Tabla 5.2: Nomenclatura empleada para identificar los discos que se encuentran en la figura 5.7

Tal como ocurrió en la sección 5.6.2, donde evaluamos la reproducibilidad de los resultados proveniente de una misma unión túnel, todas las curvas tomadas de un mismo disco se superpusieron. Sin embargo, tal como se aprecia en la figura 5.12, esto no fue así al comparar las que provenían de discos diferentes.

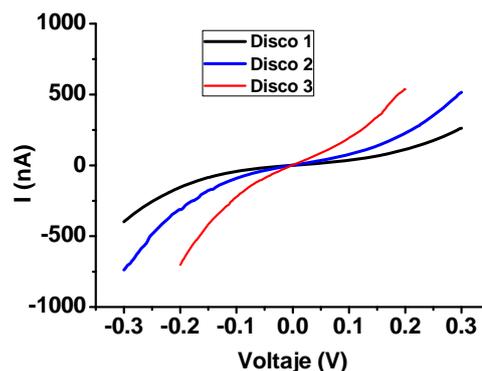


Figura 5.12: Curvas de transporte obtenidas sobre tres discos de Pt adyacentes.

No obstante, se descubrió que todas ellas son proporcionales entre sí, con lo cual, se demuestra que sus características físicas son las mismas y que la discrepancia entre ellas tiene que ver con el hecho de que el área de contacto en cada unión túnel es diferente.

5.7.3 Relación entre la intercara y la rama de la curva I-V

De acuerdo con nuestro montaje, cuando se aplica una diferencia de potencial positivo (Bias +), los electrones fluyen desde el electrodo inferior (LSMO) hacia el electrodo superior (el

disco de Pt). En la figura 5.13, donde se invierte de signo la rama negativa de la curva I-V, se aprecia claramente como la rama positiva crece a un ritmo menor que la rama con potencial negativo (Bias-). De manera que los electrones que viajan desde el LSMO hacia el disco de Pt tienen una probabilidad menor de atravesar la barrera túnel que los electrones que viajan en sentido contrario, es decir, la barrera es asimétrica. Tal asimetría se justifica porque los dos electrodos tienen valores de energía de Fermi diferentes [23].

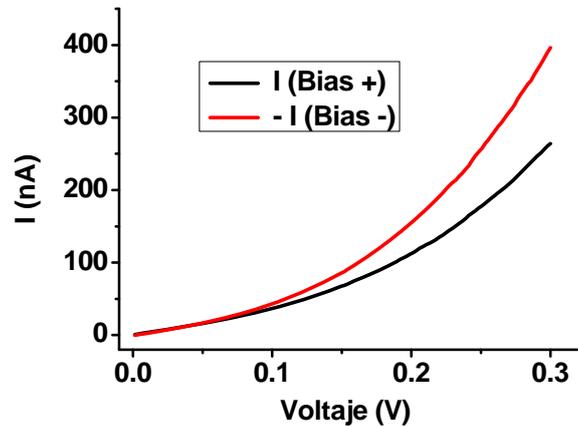


Fig. 5.13: Curva de transporte de la figura 5.11 en la que se invirtió el signo de la rama con potencial negativo.

En general, el valor de la corriente que circula a través de una unión túnel dependerá del número de estados disponibles del electrodo hacia el cual se dirigen los electrones para la diferencia de potencial que se está aplicando. Por tanto, cada rama de la curva describe en mayor medida una de las dos interfaces de la unión túnel. En nuestro caso, la rama con diferencia de potencial negativa (Bias -) corresponde a la interfase formada por el LSMO y la barrera aislante.

Por tanto, debido a que nuestro estudio se centra en conocer las propiedades de la intercara con el LSMO, entonces restringiremos nuestros ajustes a esa rama de la curva.

5.7.4 Resultados del ajuste de las curvas I-V

En la figura 5.14 se muestran, por separado, las dos ramas de una curva de transporte electrónico obtenida con el denominado Disco 2 en la sección 5.6.2, el cual corresponde a la muestra que tiene barrera de MgO. Tal como se aprecia en dicha figura, la ecuación para el rango de voltajes intermedios propuesta por Simmons describe perfectamente el comportamiento experimental de ambas ramas.

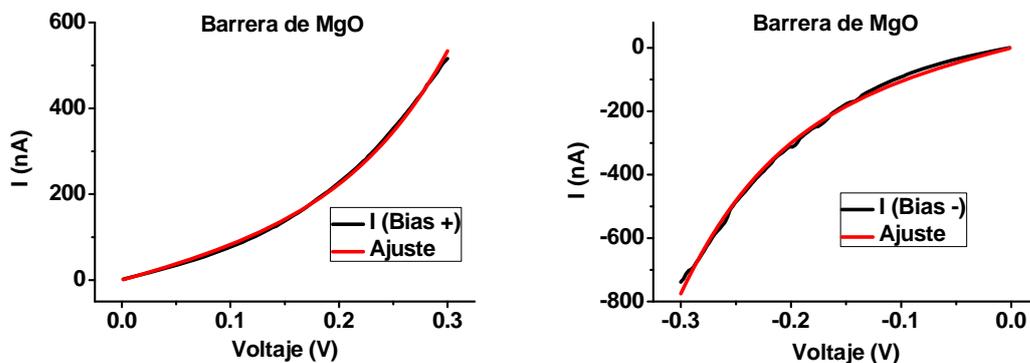


Figura 5.14: Rama de potencial positivo (izquierda) y negativo (derecha), con sus respectivos ajustes, de la curva denominada Disco 2 en la figura 7.10.

Los valores que resultan del ajuste para la rama negativa de la curva “Bias –” son los siguientes:

Barrera de MgO	ϕ_0 (eV)	s (nm)
Disco 2	0.40	2.3

Tabla 5.3: Valores de la energía de la barrera (ϕ_0) y el espesor de la barrera (s) que resultan del ajuste de la rama negativa de la figura 5.14.

Una vez que ya ha sido explicado el procedimiento empleado para extraer los valores de ϕ_0 y s de cada una de las muestras, el siguiente paso consiste en analizar los resultados obtenidos y compararlos con otros reportes. En la tabla 5.4 se concentran los valores de ϕ_0 y s obtenidos para las diferentes muestras a partir del ajuste de la rama negativa de la curva de transporte.

En primer lugar analizaremos el valor para la energía “altura” de la barrera aislante para cada uno de los distintos materiales que hemos utilizado. Comencemos con la muestra cuya barrera aislante es de MgO: nuestro resultado de 0.40 eV es ligeramente inferior al obtenido cuando se emplea la técnica de haz de electrones (EB) para depositar la barrera de MgO (0.47 - 0.49 eV) [25] pero, ligeramente superior al obtenido por otros autores donde se emplea la técnica de epitaxia de haces moleculares (MBE) (0.39 eV) para dicha deposición [26]. Todos estos valores son significativamente inferiores que el esperado para una barrera túnel de MgO ideal (3.7 eV) [27].

Sin embargo, tales diferencias en la altura de la barrera de las TJs se atribuye a las vacantes de oxígeno que se producen durante la etapa de crecimiento de la barrera [26]. Previamente otro resultado publicado, donde también emplea la técnica de pulverización catódica para depositar la barrera de MgO, da un valor de energía de la barrera ligeramente inferior al obtenido en este estudio (0.34 – 0.38 eV). Sin embargo, en general, un mayor valor de altura de barrera se asocia a una menor densidad de defectos cristalográficos y, adicionalmente, valores mayores de altura de barrera podrían ser ventajosos para aplicaciones en sensores y dispositivos basados en la transferencia del torque entre espines [25].

En cuanto al valor obtenido para la energía de la barrera de STO, $\phi_0 \sim 0.37$ eV, es ligeramente inferior a valores publicados anteriormente en los que se ha emplea la técnica de deposición con pulsaciones láser para crecer la barrera aislante ($\phi_0 \sim 0.4$ eV) [28] pero, ligeramente superior a otros valores publicados reporte en el que se emplean dos electrodos de Pt para formar la unión túnel ($\phi_0 \sim 0.2 - 0.3$ eV) [29].

Material de la Barrera	ϕ_0 (eV)	s (nm)	s_{nominal} (nm)	$s - s_{\text{nominal}}$ (nm)
LAO	0.44	2.3	1.6	0.7
STO	0.37	2.7	1.7	1.0
NGO	0.46	3.2	1.7	1.5
MgO	0.40	2.4	1.6	0.8

Tabla 5.4: Valores obtenidos para la energía (ϕ_0) y el espesor de la barrera (s) a partir del ajuste de la rama negativa de las curvas I-V de las cuatro barreras diferentes utilizadas en este estudio. Se indica además el espesor nominal de la barrera (s_{nominal}) y la diferencia entre ambos espesores.

El valor obtenido para la energía de la barrera de LAO es ligeramente mayor que el obtenido con la barrera de STO, véase la tabla 7.4. Esto se justifica por el hecho de que el gap entre la banda de conducción y la de valencia en el LAO (5.1 eV) es mucho mayor que en el

STO (3.2 eV) [30], (ambos valores son los que corresponden a estos materiales cuando se encuentran en forma masiva).

En el caso de la muestra con barrera aislante de NGO, el valor obtenido para la altura de barrera es inferior que los previamente publicados para el caso de uniones túnel que emplean magnetita (Fe_3O_4) y Ni como electrodos (2 eV) [31]. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que en aquella oportunidad el NGO crece en fase amorfa sobre el electrodo de magnetita debido a la gran diferencia del parámetro de red entre ellos y, por tanto, es de esperarse que su valor sea el mayor de nuestro conjunto de materiales.

Ahora pasaremos a analizar los resultados obtenidos para el espesor de la barrera. Tal como se observa en la tabla 7.4, donde también se incluye el espesor nominal de cada muestra, en todos los casos el valor obtenido con el ajuste es superior al nominal en un rango que va desde los 0.7 nm para la barrera de LAO hasta los 1.5 nm para la barrera de NGO. Resultados similares pueden encontrarse en la literatura y la diferencia se ha atribuido generalmente a la existencia de una capa magnéticamente muerta situada en la interfase formada por el LSMO y la barrera aislante [13, 22].

Con el fin de esclarecer cual es el origen de esta anchura extra de las barreras aislantes estimadas a partir de las curvas I-V cuando se comparan con los valores obtenidos a través de TEM se ha recurrido al uso de una técnica local como es el caso de la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS). Para este estudio se utilizaron muestras de LSMO de 50 nm de espesor con diferentes barreras aislantes de espesor 1.6 (± 0.2) nm determinado mediante un cuidadoso control del tiempo de evaporación de cada material después de haber calibrado la velocidad de crecimiento en cada caso. Estas medidas fueron después corroboradas mediante HRTEM.

Los experimentos de radiación sincrotrón se llevaron a cabo en la línea UE46-PGM1 del sincrotrón BESSY II en Berlín. Para la obtención de los espectros se trabajó en el umbral de absorción L_{3-2} del Mn y se utilizaron campos magnéticos entre 0 y 6 Teslas con el fin de saturar la magnetización de las muestras en la dirección perpendicular al plano de las capas.

Como técnica de detección se utilizó la técnica de “total electron yield (TEY)” que consiste en recoger los electrones emitidos por la muestra. Dado que la profundidad efectiva de escape de los electrones es de entre 2 y 5 nm, la intensidad de la señal detectada decae exponencialmente con la profundidad, por lo que la señal detectada provendrá mayoritariamente del área de la interfase entre el LSMO y la barrera aislante [32]. Es decir, la técnica TEY es una técnica local atómicamente selectiva sensible a la zona de la interfase. Por tanto, puede decirse que es la técnica ideal para estudiar el problema que nos hemos planteado en este capítulo.

En los experimentos el haz de rayos X incide sobre la muestra con una luz linealmente polarizada. Los experimentos se realizaron a baja temperatura ($T=10\text{K}$) con lo cual el LSMO está en su fase FM y M. Además, se aplicó un campo magnético lo suficientemente fuerte para saturar la magnetización de la muestra a lo largo de la propagación del haz incidente. Con esa configuración de campo magnético y haz incidente se consigue eliminar la señal correspondiente a la fase FM de las muestra de los espectros de dicroísmo lineal de rayos X (XLD). Experimentalmente, el XLD es un espectro que se obtiene al sustraer dos espectros de absorción cuyos ejes de polarización son perpendiculares entre sí.

En la figura 5.15 se presentan los espectros de absorción obtenidos con las diferentes muestras. A partir de la figura se concluye que no se observan diferencias entre el espectro de la muestra cubierta con LAO y el obtenido con la muestra patrón de LSMO. Por otra parte, los espectros obtenidos con recubrimientos de MgO y NGO son claramente diferentes que los del espectro patrón. En ambos casos el espectro presenta mayor intensidad hacia el lado del pico donde se incrementa la energía. Adicionalmente, se observa un desplazamiento generalizado

de ambos espectros hacia valores de mayor energía si se comparan con el espectro patrón. Tal como ya se ha demostrado en reportes anteriores, dicho comportamiento es un claro indicio de que, para ambas muestras, el LSMO de la intercara posee una mayor oxidación del ion Mn, si se compara con el resto del LSMO de la muestra, es decir, que localmente la proporción del ion Mn^{+4} en el LSMO es mayor. Al comparar los espectros de las muestras con MgO y NGO se determina que, respecto a una muestra patrón, ambas poseen en su intercara un contenido de Mn^{+4} que es entre 15 y 18% mayor [17].

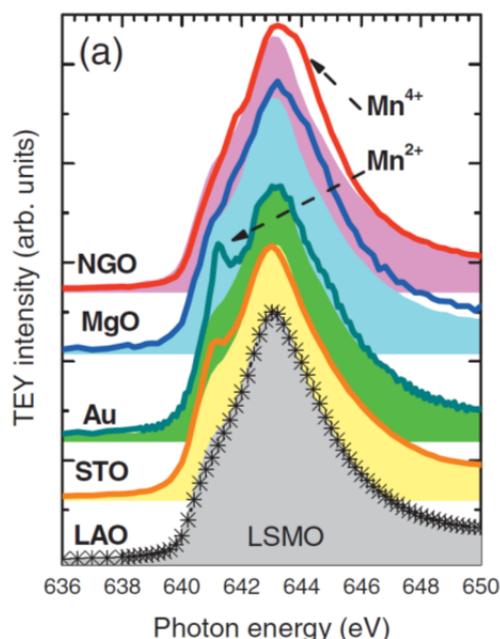


Fig. 5.15: Espectros de absorción del umbral L_3 del Mn para las muestras con diferentes barreras. Imagen extraída de la referencia [17].

Por último, para dilucidar el origen de la discrepancia entre el espectro de la muestra recubierta con STO y el espectro patrón de LSMO, se realiza la diferencia entre ambos y se representa en función de la energía. A través de este procedimiento se descubre que el origen de la discrepancia se debe a la presencia de iones divalente de Mn. A través del procedimiento descrito en la referencia [17] se estimó que la cantidad de iones Mn^{+2} presente en la interfase de esa muestra es de 6%, aproximadamente.

En la referencia [17] también se demuestra que el porcentaje de iones no estequiométrico está presente en la intercara con una fase no magnéticas (FNM) y que, esta cohabita con la fase ferromagnética y metálica (FMM) típica del LSMO. A modo de resumen, en la tabla 7.6 se presenta el porcentaje de fases no magnéticas presentes en la intercara formada por el LSMO con los diferentes materiales.

Material de la Barrera	Proporción de FNM en la intercara (%)
LAO	0
STO	6
NGO	18
MgO	18

Tabla 5.5: Proporción de fase no magnética localizada en la intercara del LSMO con la barrera aislante para cada uno de los materiales empleados y, extraídos a partir de las curvas de XMCD.

Excluyendo la muestra con MgO, el hecho de que exista una correlación lineal (con un error de $r^2 = 0.99$) entre el porcentaje de fases no magnéticas en la interfase y el espesor extra

de barrera aislante indica que, la capa muerta en la interfase con el LSMO se debe a la presencia de dichas fases no magnéticas.

En cuanto a la muestra con MgO, se justifica que no siga la tendencia marcada por el resto de muestras porque dicho material ya ha demostrado que se comporta como una barrera aislante muy peculiar. En relación con el resto de materiales, el relativo bajo valor que se obtiene del espesor extra para el MgO puede estar relacionado con el hecho de estas barreras túnel también filtra la simetría de los espines [33]. Sin embargo, se requieren investigaciones adicionales para dilucidar por qué el MgO no sigue la tendencia marcada por el resto de materiales.

Es importante remarcar aquí que los resultados de XAS muestra una clara correlación con los resultados obtenidos mediante el análisis de las curvas I-V. Se observa que las interfaces que mayor incremento de anchura de barrera muestran en los experimentos de transporte se corresponden con las que en los experimentos de XAS muestran una mayor variación de estados de valencia del Mn respecto al de equilibrio Mn^{3+}/Mn^{4+} correspondiente a la composición 2/3-1/3 e incluso se detecta presencia de Mn^{2+} en algún caso. Por tanto, podemos concluir que el aumento de la anchura de barrera está motivado por los efectos de la interfase LSMO/barrera aislante.

5.8 Conclusiones

El trabajo comprendido en este capítulo se centra en el estudio de los efectos de interfase LSMO/barrera aislante que son de crucial importancia para el desarrollo de MTJs. En primer lugar, se ha desarrollado un método que permite estudiar las propiedades de la interfase LSMO/barrera aislante sin la necesidad de realizar todo el proceso de microfabricación necesario para preparar una unión túnel. Este nuevo método mejora sustancialmente el procedimiento usado en nuestro grupo con anterioridad [13], en particular presenta dos ventajas adicionales: la primera es asegurar la máxima calidad de la interfase entre el electrodo superior y la barrera aislante y la segunda es que proporciona una mayor flexibilidad en cuanto al diseño y dimensiones de dichos electrodos. La primera ventaja es una consecuencia directa de que la deposición del electrodo superior (Au, Pt) se hace directamente en la cámara de evaporación sin romper el vacío y, la segunda se debe al simple hecho de que la técnica de litografía con haz de electrones otorga mayor flexibilidad que la técnica de máscara.

Esta técnica se ha utilizado para preparar muestras que han permitido estudiar las propiedades de la interfase LSMO/barrera aislante utilizando diferentes elementos para la barrera, a saber: STO, LAO, NGO y MgO. Las propiedades de las barreras se han caracterizado a partir de la medida de las curvas características I-V y su posterior ajuste mediante la ecuación de Simmons en el rango de voltajes intermedios. En todos los casos se ha detectado que el valor de la anchura de la barrera, determinado a partir del ajuste de las curva I-V, es superior al valor de la barrera física, medido mediante el tiempo de crecimiento y fotografías de HRTEM.

Estos resultados se han comparado con otros resultados de XAS de nuestro grupo y se ha visto que existe una clara concordancia entre este incremento de la anchura de la barrera y la existencia estados de valencia del Mn (Mn^{2+} , exceso de Mn^{4+}) que no se corresponden con el equilibrio Mn^{3+}/Mn^{4+} que debería darse para la composición $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$. La especificidad atómica y la sensibilidad óptima de la técnica XAS utilizada (modo de detección TEY) a los estados de la interfase nos permite establecer una clara correlación entre el incremento de la anchura de barrera, detectado a partir de las curvas I-V, y la existencia de estados de valencia del Mn diferentes de los esperados, es decir, el aumento del espesor de la barrera se corresponde con la existencia de una capa no magnética (dead layer) en la interfase.

5.9 Referencias

- [1] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. von Molnar, M. Roukes, A. Chtchelkanova, and D. Treger, *Science* **294**, 1488 (2002).
- [2] W. Pickett and D. Singh, *phys. Rev. B* **53**, 1146 (1996).
- [3] J. Park, E. Vescovo, H. Kim, C. Know, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [4] D. Paraskevopoulos and P. Tedrow, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 858 (1976).
- [5] Y. Lu, X. Li, G. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Wang, and V. Dravid, *Phys. Rev. B* **54**, R8357 (1996).
- [6] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon, and A. Fert, *Europhys. Lett.* **39**, 545 (1997).
- [7] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, and Y. Kubo, *Applied Physics Letters* **74**, 290 (1999).
- [8] P. LeClair, H. Swagten, J. Kohlhepp, R. van de Veerdonk, and W. de Jonge, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2933 (2000).
- [9] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067210 (2001).
- [10] M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells, B. Martínez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, and E. Jedryka, *Physical Review B* **66**, (2002).
- [11] M. Izumi, Y. Ogimoto, Y. Okimoto, T. Manako, P. Ahmed, K. Nakajima, T. Chikyow, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **64**, 064429 (2001).
- [12] J. Park, E. Vescovo, H. Kim, C. Know, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1953 (1998).
- [13] L. Balcells, L. Abad, H. Rojas, A. Perez del Pino, S. Estrade, J. Arbiol, F. Peiro, and B. Martínez, *Small* **4**, 365 (2008).
- [14] J. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [15] Z. Konstantinović, J. Santiso, D. Colson, A. Forget, L. Balcells, and B. Martínez, *Journal of Applied Physics* **105**, 063919 (2009).
- [16] Z. Konstantinović, J. Santiso, L. Balcells, and B. Martínez, *Small* **5**, 265 (2008).
- [17] S. Valencia, Z. Konstantinovic, D. Schmitz, A. Gaupp, L. Balcells, and B. Martínez, *Physical Review B* **84**, (2011).
- [18] S. Valencia, L. Balcells, J. Fontcuberta, and B. Martínez, *Applied Physics Letters* **82**, 4531 (2003).
- [19] J. Sun, L. Krusin-Elbaum, P. Duncombe, A. Gupta, and R. Laibowitz, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1769 (1997).
- [20] K. Lang, D. Hite, R. Simmonds, R. McDermonntt, D. Pappas, and J. Martinis, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2726 (2004).
- [21] V. Da Costa, Y. Henry, F. Bardou, M. Romeu, and K. Ounadjela, *Eur. Phys. J. B* **13**, 297 (2000).
- [22] L. Abad, B. Martínez, and L. Balcells, *Applied Physics Letters* **87**, 212502 (2005).
- [23] W. F. Brinkman, *Journal of Applied Physics* **41**, 1915 (1970).
- [24] www.originlab.com.
- [25] H. Kurt, K. Oguz, T. Niizeki, and J. M. D. Coey, *Journal of Applied Physics* **107**, 083920 (2010).
- [26] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nature Mater.* **3**, 868 (2004).
- [27] W. Wulfhekel, M. Klaua, D. Ullmann, F. Zavaliche, J. Kirschner, R. Urban, T. Monchesky, and B. Heinrich, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 509 (2001).
- [28] T. Fix, V. Da Costa, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, and A. Dinia, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 083104 (2007).
- [29] J. Son, J. Cagnon, and S. Stemmer, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 062903 (2009).

- [30] S. Lim, J. Appl. Phys. **91**, 4500 (2002).
- [31] D. Reisinger, P. Majewski, M. Opel, L. Alff, and R. Gross, cond-mat/0407725,
- [32] Los experimentos fueron realizados en la estación UE46-PGM1 del sincrotron BESSY II perteneciente al Centro Helmholtz de Berlin (HZB)
- [33] S. Yuasa and D. D. Djayaprawira, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, R337 (2007).

6

Electroresistencia en capas finas de LSMO

- 6.1 Introducción
- 6.2 Fabricación de las nanoestructuras de LSMO
- 6.3 Electroresistencia en capas de LSMO
- 6.4 Conclusiones
- 6.1 Referencias

6

Electroresistencia en capas finas de LSMO

6.1 Introducción

La electroresistencia (ER), es decir, el cambio súbito entre dos estados con valores de resistencia diferente por medio de la aplicación de un pulso de corriente o de tensión, es uno de los fenómenos que ha atraído el interés de la comunidad científica durante los últimos años. Este interés está motivado por el hecho de que, generalmente, dicho cambio de resistencia es reversible (reversible resistive switching) (RS) y, por lo tanto, esa peculiaridad permitiría el desarrollo de memorias no volátiles bajo una arquitectura que utiliza sólo dos terminales eléctricos.

Los fenómenos de ER y el RS no son exclusivo de los óxidos complejos sino que ha sido observado en una amplia gama de materiales, a la vez que se han propuesto una amplia variedad de mecanismos para explicar su origen [1-3]. De hecho, el fenómeno de RS es un “viejo conocido” en el mundo de los óxidos [4, 5]. Los primeros trabajos se iniciaron en los años sesenta del siglo pasado y se centraron en óxidos metálicos binarios pero, hacia mediados de los noventa, con el descubrimiento de la magnetoresistencia colosal en las manganitas, el interés se trasladó a los óxidos complejos con metales de transición y, en particular, hacia los titanatos y manganitas.

Sin embargo, a pesar de la ingente cantidad de trabajo que se ha llevado a cabo sobre el tema, tanto de tipo experimental [6-10] como teórico [11-13], aún no se tiene un consenso bien establecido acerca de los mecanismos que dan origen a dichos fenómenos. Precisamente, una de las razones principales que dificultan la falta de consenso acerca de los mecanismos que originan el RS es su gran riqueza ya que, dicho fenómeno se ha observado en materiales de muy variable naturaleza y, este hecho, sugiere que existen diversos mecanismos que dan lugar a dicho fenómeno.

Basándose en sus resultados experimentales, diversos investigadores han propuesto diferentes mecanismos de conducción para justificar el fenómeno de RS. Por ejemplo, dos de ellos son el mecanismo de conducción filamentario y, el mecanismo de conducción a través de la interfase (ver la referencia [1] para tener un amplio sumario sobre el tema).

En cualquier caso, lo que sí se ha conseguido es establecer una fenomenología clara a partir de la cual es posible clasificar los diferentes comportamientos observados. El criterio empleado para dicha clasificación se centra en el comportamiento de las curvas I-V y toma en cuenta aspectos como : su simetría con respecto al origen, su comportamiento en función de la polaridad de la corriente y, si el cambio de resistencia se produce de manera abrupta o gradual [1]. En la

figura 6.1 se presenta un esquema que clasifica los distintos tipos de RS en función del comportamiento de las curvas I-V, en el que también se incluye una curva típica de cada clase.

Por ejemplo, a partir del comportamiento de la curva I-V respecto de la polaridad de la corriente, los materiales pueden clasificarse en dos grupos: los bipolares, que requieren la aplicación de las dos polaridades de corriente para completar un ciclo de “encendido” y “apagado” y, los no polares, que no requieren la aplicación de una polaridad contraria para retornar al estado inicial. El criterio de la polaridad divide en dos la figura 5.1, a la derecha se muestran las curvas típicas de los materiales bipolares mientras que, a la izquierda, se observa la de los materiales no polares.

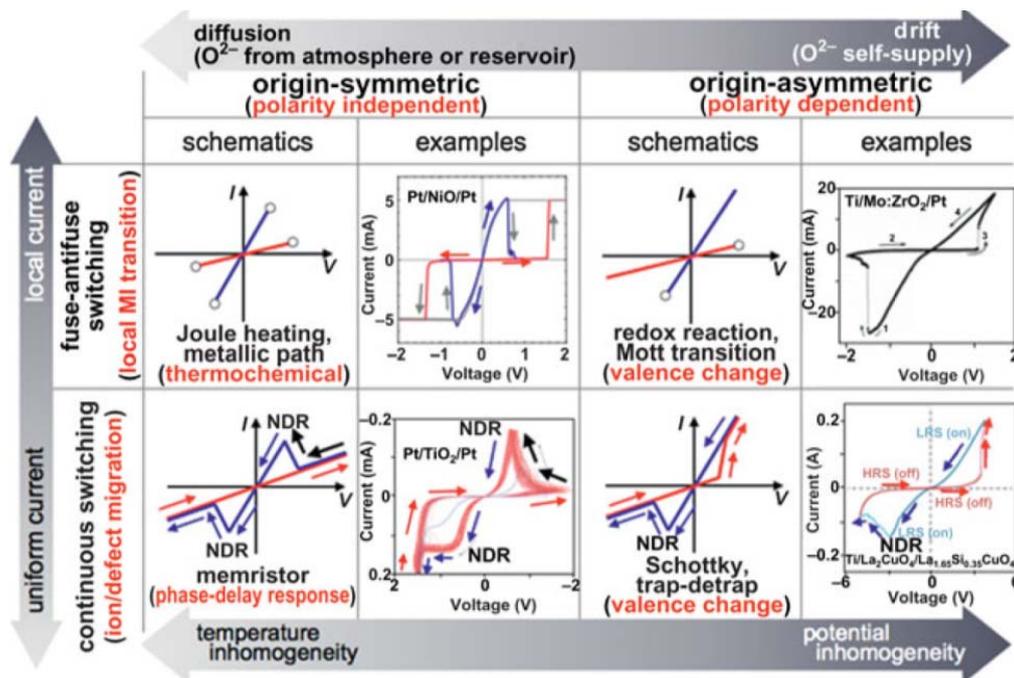


Figura 6.1: Clasificación de los materiales en función del comportamiento de la curva I-V. Los colores azul y rojo corresponden con los estados de baja y alta resistencia, respectivamente. Los materiales se clasifican en cuatro grupos y, en la figura se emplea una cruz para diferenciarlos. La línea vertical de la cruz central divide a los materiales en función de la simetría y el comportamiento de la curva I-V frente a los cambios de polaridad, mientras que, la línea horizontal separa los grupos en función de la manera en que se produce el cambio de la resistencia. Figura tomada de la referencia 1.

En el caso de óxidos semiconductores, como el caso de los óxidos complejos tipo perovskita, el RS más observado es el de tipo bipolar [6, 8]. En cualquier caso, es importante destacar que esta clasificación no es rígida y que, en función de las circunstancias concretas y de la geometría del dispositivo experimental, un mismo material puede exhibir un RS polar o un RS no polar [14].

En el caso de los óxidos complejos, que es el que nos ocupa, los estudios del fenómeno de RS se han realizado fundamentalmente empleando una geometría en concreto, la cual consiste de una estructura apilada del tipo metal-aislante-metal (M-I-M), en la cual tiene un papel protagonista la intercara M-I. Por ejemplo, para los casos en que se observa un RS no polar empleando la geometría M-I-M, un mecanismo de funcionamiento que ha sido propuesto es el de procesos redox térmicos y/o de anodización en las proximidades de la interfase metal-óxido, los cuales se derivan de la formación/ruptura de filamentos conductores [15]. Por su parte, para el

caso de RS bipolar se ha propuesto que el origen del mecanismo podría estar en la existencia de migración electroquímica de las vacantes de oxígeno [16], o la existencia de procesos de atrapamiento de carga [8] o una transición de Mott motivada por dopaje en la interfase M-I [11-13, 17].

Otro aspecto confuso y de controversia dentro del fenómeno de RS en los óxidos complejos reside en dilucidar el papel que juega el calentamiento por efecto Joule durante el barrido de las curvas I-V. Por ejemplo, en el caso del RS basado en un efecto termo-mecánico, donde el cambio de estequiometría se produce por un aumento local de la temperatura, el papel determinante del efecto Joule es evidente y, de hecho, esa es el mecanismo que opera en el RS observado en el NiO [18]. Sin embargo, el papel del calentamiento por efecto Joule en el caso de los óxidos de metales de transición aún es confuso e incluso, es posible conseguir en la literatura resultados completamente contradictorios.

En el caso particular de las manganitas, el fenómeno de RS fue observado por primera vez en $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [19] y se asoció a la existencia de fenómenos de segregación de fases, pero pronto se vio que el fenómeno era algo mucho más general y se daba también en manganitas en las que no se observa una segregación de fases [20-22]. Los trabajos sobre RS en óxidos con estructura perovskita han continuado de forma intensa todos estos años pero el mecanismo originario de dicho comportamiento está aún por esclarecer. Estudios recientes sugieren que podría estar originado en la interfase entre el electrodo metálico y el óxido [8, 9, 11-13, 16, 17, 23] pero esto no se ha demostrado. De la misma manera, aún queda por aclarar el papel que juega el efecto Joule en el RS de las manganitas. Hay resultados que sugieren que el efecto Joule no tiene ninguna influencia en el comportamiento observado [17, 24, 25], mientras que otros reflejan un fuerte incremento de la temperatura de las muestras en paralelo con el salto en la tensión de las curvas I-V [21, 22, 26].

En este capítulo pretendemos abordar estos temas mediante un cuidadoso estudio de la respuesta electroresistiva de nanoestructuras de LSMO. Dichas nanoestructuras se fabricaron a partir de capas delgadas de LSMO con las técnicas de litografía desarrolladas en el capítulo 4 de esta tesis. Las capas delgadas fueron crecidas epitaxialmente empleando la técnica de pulverización catódica sobre sustratos de STO (LSMO/STO).

Con la intención de evitar la configuración donde prevalece la influencia de la intercara M-I, en el diseño de las muestras se evita deliberadamente la geometría del tipo M-I-M. Las muestras serán micropuentes de LSMO con unas dimensiones características aproximadas de 1 μm de ancho y 5 μm de largo. Además de evitar la influencia de la intercara M-I, la geometría longitudinal también resulta útil para la caracterización del LSMO que ha sido sometido a las curvas I-V porque realizando medidas de magnetotransporte podremos conocer las propiedades físicas del LSMO que forma el micropuente.

En nuestros experimentos observamos que a partir de un cierto valor umbral de voltaje se producía un cambio del estado resistivo del LSMO del micropuente, el cual resulta ser reversible. Gracias al diseño escogido y las curvas de magnetotransporte pudimos identificar el origen del cambio de estado resistivo de nuestras muestras.

Con la finalidad de tener acceso a la temperatura local del micropuente y así poder cuantificar el peso relativo del efecto Joule durante los barridos que constituyen las curvas I-V, también empleamos la técnica de litografía para fabricar un termómetro de dimensiones micrométricas sobre el propio micropuente.

Por si solo, la información de la temperatura local del LSMO mientras se realiza una curva I-V resulta esclarecedor, sin embargo, nuestros resultados adquieren más relevancia aún gracias a la información que suministran las curvas de magnetotransporte. De hecho, los resultados se consideran de tal importancia que la mayor parte de ellos han sido publicados en un artículo científico, véase la referencia [27].

6.2 Fabricación de las nanoestructuras de LSMO

Para el estudio de la electroresistencia en configuración longitudinal se han preparado nanoestructuras sobre capas delgadas de LSMO de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ crecidas sobre sustratos de SrTiO_3 (STO) con orientación (001). Las capas, de entre 26 y 33 nm de espesor, fueron crecidas mediante la técnica de pulverización catódica a partir de un blanco estequiométrico de LSMO y bajo unas condiciones de crecimiento que permiten obtener capas epitaxiales y con una superficie ultraplana ($< 0.5 \text{ nm}$ de rugosidad).

Brevemente, para controlar el espesor de LSMO se empleó una curva de calibración de la velocidad de crecimiento realizada previamente. La curva de calibración se construyó midiendo el espesor, mediante reflectometría de rayos x, de distintas capas de LSMO crecidas bajo las mismas condiciones y en las que se emplearon distintos tiempos de deposición. Mediante las técnicas de AFM y de difracción de rayos X se comprobó que todas las capas empleadas aquí poseían una superficie ultraplana y crecieron homogéneamente tensionadas en el plano debido a la diferencia de parámetros de celda entre capa y sustrato. Las capas fueron sometidas a un recocido *in-situ* en presencia de una atmosfera de oxígeno con el fin de lograr la estequiometría correcta y alcanzar T_c y magnetización de saturación típicas de la fase estequiométrica $\text{La}_{x/2}\text{Sr}_{y/2}\text{MnO}_3$. En el apéndice A de esta tesis se encuentra una explicación detallada de todo el procedimiento de crecimiento de las películas delgadas de LSMO sobre sustratos de STO.

Una vez depositada la capa de LSMO se realizan secuencialmente tres procesos de nanoestructuración: para el primero de ellos se emplea tanto de la litografía con haz de electrones como la fotolitografía mientras que, en los otros dos, se emplea exclusivamente la litografía con haz de electrones. El fin que se persigue con esta secuencia de fabricación es el de construir un conjunto formado por un micropuente de LSMO y un termómetro de Pt que mida localmente la temperatura del micropuente durante la realización de las curvas I-V. De esta manera, puede tenerse acceso a la temperatura real de la muestra durante la medida de las curvas I-V y así poder estudiar la relación entre el calentamiento de las muestras por efecto Joule y el fenómeno de RS.

En esta oportunidad, debido a las exigencias de espacio que genera la incorporación del termómetro, se seleccionó un diseño que contempla un único micropuente de LSMO por cada área de exposición y, en total, cada heteroestructura de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ contó con seis micropuentes independientes con sus respectivos termómetros individuales.

El primero proceso de nanoestructuración toma la heteroestructura de LSMO/STO para obtener micropuentes de LSMO ($1 \mu\text{m}$ de ancho y $5 \mu\text{m}$ de largo) y para ello, se sigue el mismo procedimiento descrito en el capítulo 4 de esta tesis. De manera resumida el procedimiento es el siguiente: se comienza con la fotolitografía para obtener los contactos metálicos macroscópicos de Pt ($300 \times 300 \mu\text{m}^2$), los cuales servirán de enlace entre los instrumentos de medida y la nanoestructura, posteriormente se emplea al técnica de litografía con haz de electrones para exponer los motivos que contemplan la nanoestructura y, finalmente se emplea el decapado por vía húmeda para realizar el grabado del LSMO.

El segundo proceso de nanoestructuración consiste en depositar, por medio de la técnica de pulverización catódica, una capa delgada (10 nm) con forma rectangular (20 μm de ancho y 60 μm de largo) de un material aislante LaAlO_3 (LAO), con lo cual se aísla eléctricamente el termómetro de Pt del micropuente de LSMO. Dicha capa se depositó justamente sobre el micropuente de LSMO y la selección de su espesor se hizo siguiendo el siguiente criterio: que fuese lo suficientemente gruesa para evitar la conducción electrónica por efecto túnel entre la nanoestructura de LSMO y el termómetro pero que, al mismo tiempo, fuese lo más delgada posible para minimizar su absorción del calor y así, evitar su influencia sobre la lectura del termómetro.

El tercer proceso de nanoestructuración consiste en la fabricación del termómetro. El termómetro empleado está formado por una sola pieza de Pt que consta de una nanoestructura y cuatro conexiones eléctricas macroscópicas. La nanoestructura del termómetro se ubica en el centro geométrico del micropuente de LSMO y tiene la forma de un micropuente de 1500 nm de largo y 500 nm de ancho. La simetría de ambas nanoestructuras es la misma, de manera que el termómetro de Pt se encuentra justo encima y en la parte central del micropuente de LSMO, únicamente separados eléctricamente por la capa de LAO.

En la figura 6.2 se presenta una visión general de una muestra al final de todo el proceso de fabricación y, en ella también se incluye una imagen detallada de la nanoestructura de LSMO y el termómetro de Pt.

Para conseguir que la nanoestructura del termómetro coincidiese, tanto en posición como en orientación, con el centro de la nanoestructura de LSMO se emplearon marcadores de posición, lo cuales fueron construidos durante el primer proceso de nanoestructuración.

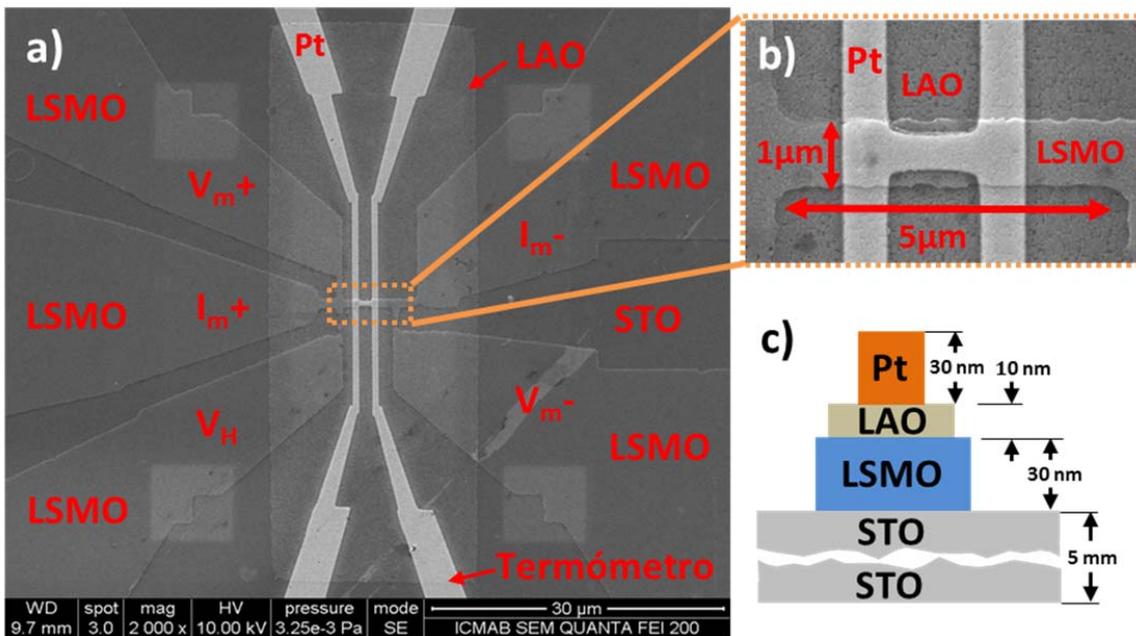


Figura 6.2: a) imagen tomada con SEM del centro del dispositivo al final del proceso de fabricación. Se identifican el sustrato de STO, el micropuente de LSMO con su terminal adicional para medir el efecto Hall (V_H), al centro se observa la capa delgada de LAO con forma rectangular y, finalmente, el termómetro de Pt. b) una imagen de SEM tomada con mayor magnificación del centro del dispositivo y, c) esquema de una vista transversal del centro del dispositivo.

6.3 Electroresistencia en capas de LSMO

Tal como se ha comentado en la introducción al presente capítulo, el fenómeno de la electroresistencia ha sido observado en una amplia variedad de materiales y, en algunos de ellos, aún no se tiene plenamente establecido cuál es el origen físico de dicho fenómeno.

Nuestro estudio se basará en el análisis de las curvas I-V en función de la temperatura y el campo magnético y , gracias a que contaremos con un termómetro con capacidad de medir localmente la temperatura del micropuente de LSMO podremos detectar el cambio de temperatura en el micropuente por efecto Joule cuando se aplican elevadas densidades de corriente (10^5 - 10^6 A/cm²). Tal como se observa en la figura 6.2, el termómetro consiste en una única pieza de Pt unos unos 30 nm de espesor formada por un micropuente más pequeño que el de LSMO y, para conseguir una gran precisión en la lectura de la temperatura, el micropuente de Pt posee cuatro terminales eléctricos, lo cual permite hacer la medición bajo la configuración de cuatro puntas.

Exceptuando las curvas realizadas a temperatura ambiente, todas las curvas I-V se realizaron dentro del PPMS a una temperatura fija, la cual llamaremos temperatura base (T_b), y para evitar que posibles fluctuaciones o deriva en la temperatura modificaran los resultados de las mediciones, a partir del momento en que el PPMS marca que se ha alcanzado una temperatura estable se esperó un tiempo adicional de 5 minutos antes de medir.

Un ejemplo característico de curvas I-V obtenidas a diferentes T_b y en el régimen de bajo voltaje ($V_{max} \leq \pm 5$ V) se muestra en la Figura 6.3. Tal como se observa en las curvas con T_b de 77 K y 182 K, al ir aumentando el voltaje la corriente aumenta paulatinamente hasta que cambia su tendencia y tiende a saturarse, posteriormente a un cierto valor de voltaje se produce un salto a valores menores de corriente. Es decir, se produce un salto desde un estado de baja resistencia a otro de resistencia más alta. Si se disminuye el voltaje hacia cero se observa que la curva I-V es básicamente reversible, excepto por una pequeña histéresis en torno al salto. Si ahora realizamos el mismo barrido en voltaje pero con valores negativos se obtiene una curva simétrica a la anterior en el cuadrante de corrientes y tensiones negativas. Por tanto, queda claro que las curvas I-V son fuertemente no lineales, no polares, prácticamente reversibles y además presentan simetría respecto al origen.

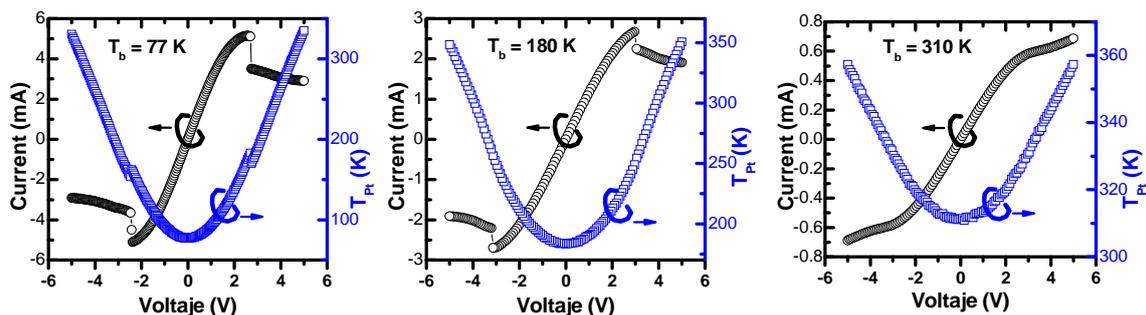


Figura 6.3: Curvas I-V (negro) y variación de la temperatura del micropuente de LSMO durante la realización de la medida de dichas curvas (azul), obtenidas a través del termómetro de Pt, para tres valores de temperatura base (T_b): 77, 182 y 310 K.

Estas características básicas se han observado en todos los casos aunque la forma exacta de las curvas y el valor del voltaje al cual, eventualmente se produce el salto en resistencia, varían con la temperatura y de unas muestras a otras dependiendo de las dimensiones precisas de los

micropuentes (típicamente $\sim 5 \mu\text{m}$ de largo por $1\text{-}2 \mu\text{m}$ de ancho) y del grosor de las capas de LSMO. Un comportamiento totalmente análogo se describe en la referencia [17] pero, como veremos más adelante, la situación es completamente diferente puesto que en dicha referencia el estudio se realiza utilizando una configuración M-I-M y, por tanto, el origen ha de ser necesariamente distinto. El hecho de que las curvas sean cuasi-reversibles y presenten simetría respecto al origen sugiere de una forma clara que pueden existir efectos asociados a calentamiento por efecto Joule.

Si se aumenta el rango de voltaje máximo de las curvas I-V hasta los 10 V ($V_{\text{max}} \leq \pm 10 \text{ V}$), se detecta que la muestra transita hacia nuevos estados metaestables de resistencia cada vez más elevada conforme V_{max} aumenta. Para ilustrar dicho comportamiento en la figura 6.4 se presenta la evolución de la resistencia (R_{LSMO}), calculada en cada punto de la curva I-V a través de la ecuación $R=V/I$. Tal como se observa en dicha figura, a pesar de que el comportamiento general de la curva permanece inalterado, el valor de R_{LSMO} transita hacia valores mayores en los ciclos donde se aplica un voltaje máximo de 10V.

Dentro de cada estado metaestable las curvas I-V continúan siendo reversibles y simétricas, siempre y cuando el rango de voltajes no supere los 5 V. De manera que puede afirmarse que después de cada transición, la muestra cambia hacia un nuevo estado que, comparado con el anterior, es de mayor resistencia eléctrica.

Durante el experimento descrito en el párrafo anterior también se midió la temperatura del micropuentes a través del termómetro de Pt. Los resultados reflejan que el micropuente incrementa su temperatura de manera sustancial en todos los ciclos de curva I-V y que, el incremento de temperatura alcanzado con algunas de las curvas I-V fue de entre 150 y 200 K. Sin embargo, hay que puntualizar que, una vez que se produce la primera transición hacia un estado con mayor resistencia eléctrica, se deja de observar el salto brusco de la corriente y, en consecuencia, las curvas pasan a ser continuas a lo largo de todo el rango evaluado. Este nuevo comportamiento de las curvas se asemeja al reportado en la referencia [21, 22].

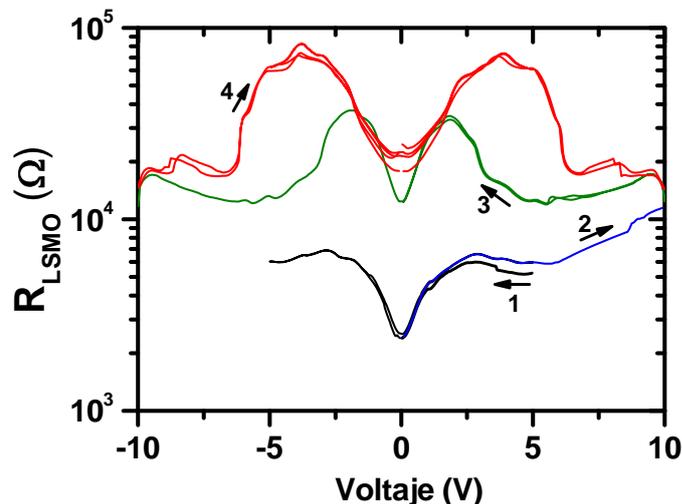


Figura 6.4: Cambios observados en el estado resistivo de un micropuente de LSMO (R_{LSMO}), calculados a partir de la curva I-V a través de la ecuación ($R = V/I$), a medida que se realizan distintos ciclos donde se aplica un potencial máximo de 10V. Todos a una temperatura base (T_b) de 100 K. Las flechas y sus respectivos números indican el orden y el sentido en que se realizan las diferentes curvas I-V.

Con el propósito de determinar hasta qué punto las variaciones de resistencia son producto de los incrementos en la temperatura del micropuente, hemos procedido a graficar el valor de la resistencia del micropuente ($R_{\text{LSMO}}=V/I$) extraída de la curvas I-V ($V_{\text{max}} \leq \pm 5 \text{ V}$) en función de la temperatura local que indica el termómetro durante un ciclo I-V. Repitiendo este procedimiento para valores de T_b que van desde los 10 hasta los 400K se obtienen diversas curvas que, una vez superpuestas, describen el comportamiento de la muestra cuando se aplican curvas I-V en un amplio rango de temperatura. Todas estas curvas se presentan superpuestas en la figura 6.5 y, adicionalmente, en esa misma figura también se incluye una curva $R(T)$ tomada en equilibrio térmico, es decir, en el límite de baja corriente (aplicando una corriente de unos pocos μA y midiendo el voltaje mientras se cambia la temperatura dentro del criostato).

El resultado se muestra en la 6.5 y, resulta evidente que, el comportamiento de la resistencia de la muestra durante la curva I-V no sigue el comportamiento de la curva $R(T)$ obtenida en equilibrio térmico, la cual fue medida antes de realizar las curvas I-V y se muestra en color azul. De hecho, a través de las curvas I-V se consiguen mayores valores de resistencia de la muestra en función de la temperatura, si se compara con el de la curva $R(T)$, lo cual indica claramente que dicha variación no puede estar motivada únicamente por efecto Joule.

Este resultado contrasta con el descrito en la referencia [21, 22] donde claramente se observa la correspondencia entre la curva del valor de resistencia obtenida de las curvas I-V ($R=V/I$) en función de su temperatura real, la cual toma en cuenta el efecto Joule y, la curva de $R(T)$ obtenida en equilibrio térmico. Con lo cual, se demuestra claramente que en ese caso el comportamiento de la curva I-V se debe al calentamiento de la muestra por efecto Joule.

Volviendo a los resultados mostrados en la figura 6.5, por debajo de la temperatura de Curie (T_c) del LSMO, R_{LSMO} se incrementa rápidamente con las curvas I-V y posteriormente tiende a la saturación y, además, este valor de saturación cambia con el valor de la T_b .

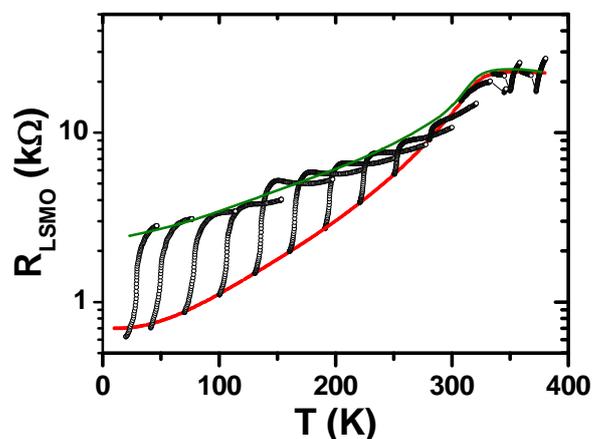


Figura 6.5: En negro, curvas de la resistencia del micropuente (R_{LSMO}) durante un ciclo de curva I-V en función de la temperatura del micropuente con T_b que van desde los 10 hasta los 400 K. Para calcular la resistencia se empleó la ecuación $R = V/I$ y para medir la temperatura se empleó el termómetro de Pt. El orden cronológico en que se realizaron las curvas I-V va desde la T_b menor hasta la T_b mayor. En rojo y verde, las curvas de $R(T)$ medidas antes y después de realizar los ciclos de curvas I-V, respectivamente, las cuales se realizaron en condiciones de equilibrio térmico.

Si observamos el comportamiento de las curvas I-V a medida que aumenta la T_b , podemos decir que son cuasi-reversibles hasta que la T_b se acerca a T_c y, a partir de ese punto, se muestran

una vez finalizadas las medidas de transporte con la muestra en el estado de alta resistencia y baja T_c . Tras este tratamiento térmico a alta temperatura se realizó una nueva medida de la curva $R(T)$ a baja corriente observándose que la muestra recuperaba sus propiedades iniciales de alta T_c y baja resistencia (ver la figura 6.6). Este resultado nos permite concluir que efectivamente durante las medidas de las curvas I-V con alta densidad de corriente se produce una variación del contenido de oxígeno de las muestras.

Por otra parte, debe mencionarse que también se ha estudiado la existencia de posibles efectos del campo magnético en el comportamiento anteriormente descrito, pero no se ha detectado ningún efecto notable más allá del efecto magnetoresistivo intrínseco del LSMO. Por tanto, puede concluirse que la polarización de espín, u otros efectos derivados del campo magnético, no tienen una contribución relevante en el efecto de electroresistencia observado en las muestras.

Explicar la variación del contenido de oxígeno de las muestras mientras se realizan las I-V únicamente por el incremento de temperatura es, cuando menos, complicado, ya que los incrementos de temperatura detectados ($\Delta T \sim 200$ K) no son lo suficiente elevados como para producir cambios del contenido de oxígeno en el LSMO. Por tanto, deben existir otros mecanismos que permitan explicar la variación observada. Para intentar aclarar cuáles podrían ser estos mecanismos vamos a repasar primero brevemente que es lo que se ha observado anteriormente por lo que se refiere a la electroresistencia en manganitas y en particular en LSMO.

En primer lugar, podemos descartar efectos relacionados con la segregación de fases ya que el LSMO no muestra segregación de fases. En segundo lugar, nuestros resultados muestran claramente que la ER en LSMO es no polar y no se observan transiciones reversibles entre dos estados de resistencia bien definida. Cuando se comparan estos resultados con la literatura queda bastante claro que la ER con polaridad y saltos reversibles entre dos estados de resistencia bien definida se da únicamente cuando se usa una configuración con geometría M-I-M [1, 17, 23], hecho que apunta a que se trate de un fenómeno relacionado con los efectos de interfase.

Cuando se evita una geometría M-I-M [21, 22, 24-26] los resultados son mucho más confusos y en algunos los casos los efectos de calentamiento de la muestra por efecto Joule parecen estar implicados de forma clara, aunque los mecanismos físicos parecen ser diferentes dependiendo de la densidad de corriente, i.e. de la intensidad del campo eléctrico.

En los casos en los que usan densidades de corriente relativamente bajas ($\sim 10^2$ - 10^3 A/cm² como en la referencia [21, 22]) las transiciones histeréticas entre dos estados biestables de resistencia bien definida son debidas al rápido calentamiento de la muestra por efecto Joule, de tal manera que se transita de un lado a otro de T_c . Sin embargo cuando la densidad de corriente aumenta y se alcanzan densidades del orden de 10^5 A/cm², como es nuestro caso, la resistencia de la muestra crece mucho más rápidamente de lo que lo hace la curva $R(T)$, tal y como hemos mostrado anteriormente.

Tal como ya hemos mencionado más arriba, el incremento irreversible de resistencia y la disminución de la T_c sugieren una disminución del contenido de oxígeno. Por otra parte, el hecho de que esta fenomenología solo se observe a densidades de corriente altas sugiere que la aparición de campos eléctrico locales intensos, o algún otro tipo de excitación local intensa ($\sim 10^{10}$ W/cm³) son los responsables de la variación del contenido de oxígeno en las muestras.

Es importante mencionar que resultados análogos a los que hemos presentado en este capítulo pueden encontrarse en la referencia [17], donde se muestran curvas I-V idénticas a las presentadas aquí. Sin embargo, debe aclararse que en el caso de la referencia [17] la medidas se

han realizado sobre micropilares utilizando una configuración M-I-M y los autores interpretan los resultados en función de los efectos térmicos, producidos por sobrecalentamiento, sobre las propiedades de transporte de la barrera aislante. En definitiva, son interpretados básicamente como un fenómeno de interfase.

En contraste, nuestros resultados muestran que el efecto no está confinado a la interfase si no que tiene lugar, al menos, en toda una sección del micropuente. El incremento continuo de la resistencia y la disminución de la T_C , al recorrer sucesivas curvas I-V con altas densidades de corriente, sugiere claramente que el deterioro de las propiedades magnetoeléctricas del micropuente de LSMO es progresivo e irreversible. El hecho de que las propiedades iniciales del micropuente (valor de la resistencia y T_C) puedan recuperarse mediante un recocido al aire a alta temperatura confirma que la degradación observada es debida a una disminución del contenido de oxígeno.

Así mismo, nuestros resultados ponen de manifiesto que en ningún momento se observan transiciones reversibles entre dos estados de resistencia bien definidos, lo que correspondería al cambio reversible de resistividad (reversible resistive switching (RS)) de la literatura, en buen acuerdo con otros resultados previos [21, 22, 25]. Estos resultados apuntan a que los efectos descritos en la literatura como RS aparecen exclusivamente cuando se usa una configuración M-I-M, lo cual claramente sugiere que el RS está generado mayoritariamente por efectos de interfase. Los cambios bruscos y reversibles de resistencia que se observan en los sistemas M-I-M podrían estar motivados por la activación y desactivación de algún tipo de filamentos conductores a través de la interfase. Es posible que esta activación y desactivación de los filamentos conductores tenga también lugar por variaciones del contenido de oxígeno, aunque en este caso la variación debe tener un carácter muy local y la estequiometría correcta en los filamentos puede volver a recuperarse, cuando se cambia la polaridad del campo eléctrico, absorbiendo oxígeno del material que los rodea que podría estar actuando como reservorio. Sin embargo, es conveniente comentar aquí que el efecto de RS podría estar también producido por efecto del campo eléctrico que podría producir una depleción de carga en la manganita haciendo que su resistencia aumentase.

6.4 Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado los efectos de electroresistencia en micropuentes de LSMO a través de las curvas I-V en función de la temperatura y el campo magnético. La influencia del campo magnético, más allá de los efectos típicos derivados de la magnetoresistencia intrínseca del LSMO, es despreciable. Por tanto, puede concluirse que la polarización de espín, u otros efectos derivados del campo magnético, no tienen una contribución relevante en el efecto de electroresistencia observado en las muestras.

En el estudio realizado se ha prestado especial atención al papel jugado por el calentamiento por efecto Joule. Con este propósito, se han fabricado termómetros micrométricos de Pt directamente sobre los micropuentes de LSMO.

Las medidas realizadas muestran que las curvas I-V son fuertemente no-lineales en todo el rango de temperaturas, son cuasi-reversibles, no polares y muestran simetría respecto al origen. Todas estas características sugieren que el calentamiento por efecto Joule podría tener un papel importante en el efecto de electroresistencia observado en las muestras. De hecho se detectan incrementos de temperatura del orden de 200 K. Sin embargo, se observa que la resistencia de las muestras aumenta mucho más rápido de lo que le correspondería según la curva $R(T)$ al barrer las

curvas I-V, por tanto un efecto exclusivamente térmico no puede explicar completamente el comportamiento observado.

Por otra parte, el aumento progresivo e irreversible de la resistencia en todo el rango de temperaturas y la disminución de la T_c al inyectar altas densidades corriente, apuntan hacia una progresiva degradación de las muestras debida a la disminución del contenido de oxígeno. Esta hipótesis se confirma por el hecho de que un recocido de la muestra al aire a alta temperatura permite recobrar los valores iniciales de resistencia y T_c .

Dado que los incrementos de temperatura observados ($\Delta T \leq 200$ K) no son suficientes como para modificar el contenido de oxígeno en el LSMO, otros mecanismos tales como campos eléctricos locales intensos, o algún otro tipo de excitación local intensa ($\sim 10^{10}$ W/cm³) deben actuar también conjuntamente para provocar la variación del contenido de oxígeno en las muestras. Nuestros resultados también sugieren que el fenómeno de RS parece estar ligado al uso de una geometría M-I-M en la que los efectos de interfase podrían jugar un papel dominante.

6.5 Referencias

- [1] A. Sawa, *Mat. Today* **11**, 28 (2008).
- [2] R. Waser, R. Dittman, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
- [3] T. Lee and Y. Chen, *MRS Bull.* **37**, 144 (2012).
- [4] T. Hickmott, *J. Appl. Phys.* **33**, 2669 (1962).
- [5] J. Simmons and R. Verderber, *Proc. R. Soc. Lond. A* **301**, 77 (1967).
- [6] A. Beck, J. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 139 (2000).
- [7] Y. Watanabe, J. Bednorz, A. Bietsch, C. Gerber, D. Widmer, A. Beck, and D. Wind, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3738 (2001).
- [8] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4073 (2004).
- [9] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012107 (2005).
- [10] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, Y. Kawazoe, H. Akoh, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **75**, 165101 (2007).
- [11] M. Rozenberg, I. Inoue, and M. Sánchez, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 178302 (2004).
- [12] M. Rozenberg, I. Inoue, and M. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033510 (2006).
- [13] T. Oka and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 266403 (2006).
- [14] J. Yang, I. Inoue, T. Mikolajick, and C. Hwang, *MRS Bull.* **37**, 131 (2012).
- [15] K. Kim, B. Choi, and C. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242906 (2007).
- [16] A. Baikalov, Y. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y. Sun, Y. Xue, and C. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 957 (2003).
- [17] R. Fors, S. Khartsev, and A. Grishin, *Phys. Rev. B* **71**, 045305 (2005).
- [18] J. Yun, S. Kim, S. Seo, M. Lee, D. Kim, S. Ahn, Y. Park, J. Kim, and H. Shin, *Phys. Status Solid* **1**, 280 (2007).
- [19] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997).
- [20] Y. Yuzhelevski, V. Markovich, V. Dikovskiy, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, G. Jung, D. Shulyatev, and Y. Mukovskii, *Phys. Rev. B* **64**, 224428 (2001).
- [21] Y. F. Chen, M. Ziese, and P. Esquinazi, *Applied Physics Letters* **89**, 082501 (2006).
- [22] Y. Chen, M. Ziese, and P. Esquinazi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 222513 (2006).
- [23] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232112 (2006).
- [24] N. Biskup, A. de Andres, N. Nemes, M. Garcia-Hernandez, K. Glazyrin, and Y. Mukovskii, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 222502 (2007).

- [25] C. Moreno, C. Munuera, A. Pérez del Pino, J. Gutiérrez, T. Puig, C. Ocal, X. Obradors, and A. Ruyter, *Phys. Rev. B* **80**, 094412 (2009).
- [26] A. Carneiro, R. Jardim, and F. Fonseca, *Phys. Rev. B* **73**, 012410 (2006).
- [27] L. Balcells, L. Peña, R. Galceran, A. Pomar, B. Bozzo, Z. Konstantinovic, F. Sandiumenge, and B. Martinez, *Journal of Applied Physics* **113**, 073703 (2013).

7

Cambio reversible de resistencia en capas finas de LSMO

7.1 Introducción

7.2 Fabricación de las muestras y montaje experimental

7.3 Resultados experimentales

7.3.1 Influencia del campo magnético sobre el HRS

7.3.1 Influencia de la temperatura sobre el HRS

7.3.1 Influencia del flujo de corriente eléctrica sobre el HRS

7.3.1 Influencia del V_{RESET} sobre el HRS

7.4 Discusión de los resultados

7.5 Conclusiones

7.6 Referencias

7

Cambio reversible de resistencia en capas finas de LSMO

7.1 Introducción

En el capítulo anterior se abordó el estudio de la electroresistencia (ER) en capas delgadas de LSMO en donde se evitó deliberadamente la geometría del tipo metal-aislante-metal (M-I-M) con la finalidad de minimizar los efectos de interfase. Ese estudio nos permitió comprobar que la inyección de corriente a través de microestructuras con forma de puente puede provocar cambios sustanciales en las propiedades electrónicas del material integrante de dichas microestructuras.

Las características del experimento del capítulo anterior sólo conseguían inducir un cambio del estado de resistencia que era irreversible, es decir, que una vez alcanzado el estado con mayor valor de resistencia no se podía recuperar el estado de baja resistencia, a menos que se calentase la muestra [1]. Por tanto esta fenomenología sería de poco interés para el desarrollo de dispositivos.

No obstante, tal como ya hemos adelantado, en los óxidos complejos también se ha observado el fenómeno de RS, es decir, el cambio reversible del estado resistivo [2, 3]. De hecho, ese material ha sido clasificado como un dispositivo aniónico, es decir, materiales en los que el fenómenos del RS tiene lugar a partir de una variedad de defectos (ya sea de tipo microestructural o de tipo químico) y que el resultado final, es una modificación de las propiedades de transporte electrónico del material, y nada tiene que ver con el cambio de alguna propiedad específica de su estructura electrónica.

Resulta relevante que para algunas contadas excepciones, dentro del cual se incluye el $\text{La}_{x/2}\text{Sr}_{y/2}\text{MnO}_3$ (LSMO) [4, 5], la mayoría de óxidos en los que se ha encontrado RS presenta un estado inicial de tipo aislante y, por tanto, requieren de un paso previo de inicialización o electroforming para observar el RS. Por tanto, desde el punto de vista de las aplicaciones, el LSMO resulta ser un material muy conveniente.

Comparando nuestros resultados con resultados previamente publicados [6, 7] existen indicios claros de que la fenomenología que se observa depende de la densidad de corriente que se está utilizando en cada caso.

La inyección de corriente en un material tiene dos efectos evidentes, por un lado la circulación de corriente produce un calentamiento por efecto Joule, por otro, puede dar lugar a la aparición de campos eléctricos. La combinación de ambos puede generar diversas y complicadas reacciones químicas en el material. Que el efecto dominante sea el efecto Joule o el campo eléctrico dependerá de diferentes causas tales como, la densidad de corriente, la geometría utilizada, la naturaleza del material etc. Al comparar nuestros resultados con resultados previos de

la literatura parece bastante evidente que para densidades de corriente bajas el efecto dominante es el efecto Joule [6, 7].

Para densidades de corriente intermedias, como las empleadas en el capítulo anterior, el comportamiento de las curvas I-V se complica y no puede explicarse mediante el efecto Joule exclusivamente. Nuestros resultados del capítulo anterior nos permitieron concluir que, en estos casos, la combinación del efecto Joule y la presencia de campos eléctricos podrían bien dar lugar a la pérdida de oxígeno en las zonas por las que circula la corriente, lo que motiva un fuerte incremento de la resistencia de las microestructuras. Sin embargo,

En este capítulo vamos a analizar el caso de inyección de corrientes elevadas (densidades de más de $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$) en las que los efectos del campo eléctrico resulten dominantes sobre los de efecto Joule. Para realizar este estudio hemos utilizado un montaje experimental como el que se muestra en la Figura 7.1.

La inyección de corriente se realiza a través de la punta de un microscopio AFM, la cual se posiciona sobre microestructuras tipo puente y, gracias al pequeño tamaño de su ápice se podrá inyectar las altas densidades de corriente deseadas. Gracias al diseño de las microestructuras podremos realizar medidas de transporte que nos permitirán caracterizar las zonas del LSMO que han sido modificadas con la punta de AFM y, de esa manera podremos conocer los posibles cambios de sus propiedades electrónicas. A priori este montaje experimental evita el uso de la geometría (M-I-M) aunque, sin embargo, tal como veremos en el desarrollo del capítulo, la geometría efectiva del montaje experimental es, de hecho, del tipo M-I-M. Adicionalmente, a lo largo del capítulo también veremos que nuestro más adelante, nuestro sistema presenta un comportamiento tipo RS, en el que se producen cambios reversibles entre dos estados de resistencia claramente diferente.

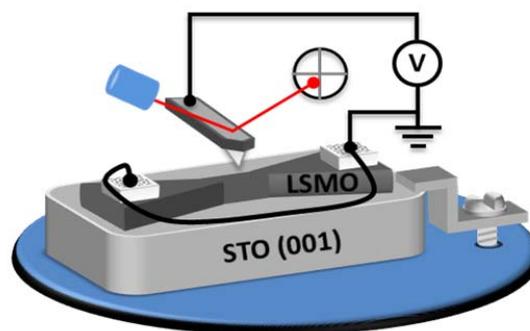


Figura 7.1: Esquema del montaje experimental empleado para modificar localmente el estado resistivo en un micropuente de LSMO.

Para la realización del estudio se han utilizado capas delgadas de LSMO de diferentes grosores (entre 25 y 50 nm) sobre las que se han fabricado puentes micrométricos (típicamente de $0.5 \mu\text{m}$ de ancho y $5 \mu\text{m}$ de largo). Para cambiar localmente el estado resistivo del LSMO, es decir, realizar la transición del estado inicial de baja resistencia (LRS) al de alta resistencia (HRS), se realizaron barridos en modo de contacto en dirección transversal al micropuente con una punta conductora de AFM mientras se aplica una diferencia de potencial entre la punta y el material del micropuente (V_{bias}).

Las propiedades electrónicas de la parte del material del micropuente sobre el cual se ha actuado con la punta conductora del AFM pueden estudiarse a partir de las curvas $R(T)$ y $R(H)$ que se obtienen al medir el flujo de corriente a lo largo del micropuente. Estas curvas nos permitirán estudiar el comportamiento del estado de alta resistencia, aislante o metálico, las posibles variaciones de la temperatura de transición M-I y su dependencia con el campo magnético. Todos estos datos permitirán esclarecer cual es el mecanismo del proceso de cambio reversible de resistencia en el LSMO que es el objetivo principal de este capítulo.

Consideramos que nuestros resultados son enorme relevancia y, por tal motivo, gran parte de los mismos se encontrarán dentro de un artículo científico que se ha enviado a una revista especializada [8].

7.2 *Fabricación de las muestras y montaje experimental*

Las capas de LSMO han sido preparadas mediante pulverización catódica sobre sustratos de SrTiO_3 (STO) con orientación cristalina 001 ($5 \times 5 \text{ mm}^2$ y 0.5 mm de espesor). Las capas, de espesores típicos entre 25 y 50 nm, son de alta calidad cristalina y baja rugosidad superficial.

Tal como se aprecia en la Figura 7.2, la curva de magnetización en función de la temperatura indica que estas son ferromagnéticas y que tanto su temperatura de Curie ($T_c \sim 360$) como su magnetización de saturación a baja temperatura (10 K) ($M \sim 580 \text{ emu/cm}^3$) son similares a los valores típicos del LSMO es estado masivo.

Para la fabricación de los micropuentes (dimensiones típicas: $0.6 \pm 0.2 \mu\text{m}$ de ancho, $5 \pm 2 \mu\text{m}$ de largo) a partir de las capas de LSMO se utilizó el proceso de nanoestructuración descrito en el capítulo 4 en el que se combina la técnica de litografía con haz de electrones y el decapado por vía húmeda. El último paso del proceso de fabricación consiste en depositar contactos macroscópicos de Pt con la finalidad de la conexión eléctrica que se establece con los terminales sea más robusta.

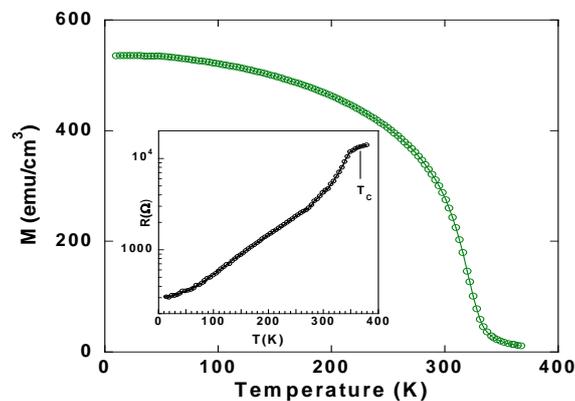


Figura 7.2: Curva $M(T)$ de una capa de LSMO en la que aún no se ha realizado la nanoestructuración. Dentro, curva de $R(T)$ de un micropuente de LSMO.

En la imagen topográfica de figura 7.3 se muestra el aspecto que tienen los micropuentes de LSMO al final del proceso de nanofabricación. El perfil topográfico extraído de ésta imagen, también presente en la figura 7.2, indica que la altura de los micropuentes coincide con el espesor de la capa de LSMO, con lo cual, se puede concluir que no hay presencia de LSMO remanente y, por tanto, los micropuentes están aislados eléctricamente entre sí.

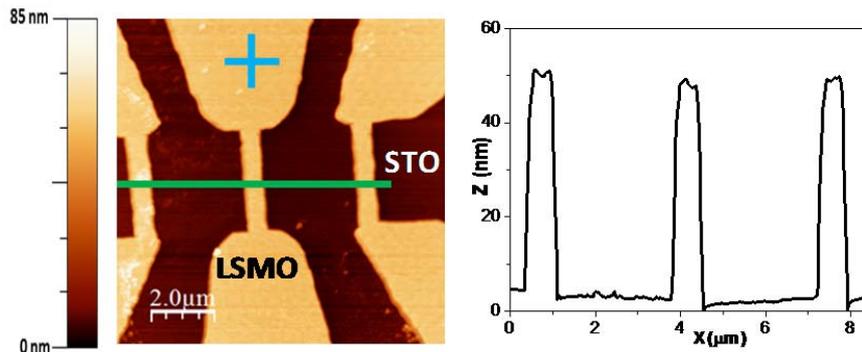


Figura 7.3: Izquierda: imagen topográfica de AFM obtenida en el modo de no contacto al final de tres micropuentes de LSMO al final del proceso de nanoestructuración y, derecha: perfil topográfico a lo largo de la línea verde que se ubica en la imagen izquierda.

En la figura 7.1 se muestra el esquema del montaje experimental utilizado para modificar localmente el estado resistivo del micropuente de LSMO. Como puede verse en la figura, ambos extremos del micropuente se conectan a la tierra mientras que el potencial eléctrico se aplica sobre la capa a través de la punta del AFM. En este montaje todo el LSMO del micropuente hace las veces de electrodo inferior mientras que la punta de AFM de electrodo superior, emulando a una configuración estándar del tipo M-I-M donde la barrera aislante sería la capa superficial del LSMO cuyas propiedades eléctricas y magnéticas están notablemente degradadas con respecto a las del resto de la capa.

Todos los experimentos en los que se empleó el AFM para modificar el estado resistivo del LSMO se hicieron en condiciones de baja humedad (< 5%) para evitar la presencia de un menisco de agua entre la punta de AFM y la superficie del LSMO.

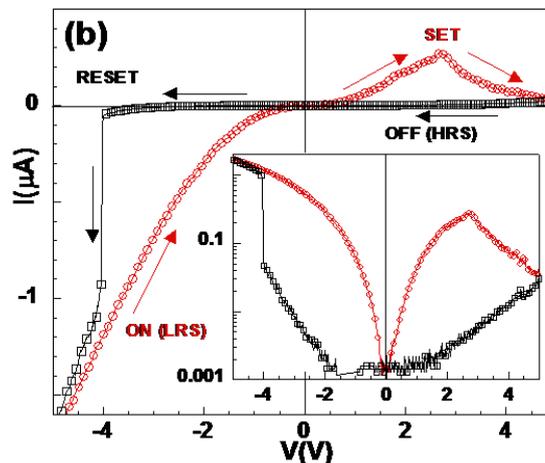


Figura 7.4: Curva RS obtenida sobre la zona marcada con una cruz en la figura 7.2 y, debajo de esta, la misma curva pero con la corriente en escala logarítmica.

En la figura 7.4 se grafica el típico comportamiento a temperatura ambiente de una capa de LSMO cuando se aplica un ciclo de voltaje (-6V → 0 → +6V → 0 → -6V) posicionando la punta conductora el AFM en un punto cualquiera de la superficie de la capa (como, por ejemplo, la zona marcada con una cruz azul en la figura 7.3). La curva I-V obtenida muestra las características

típicas de un proceso de RS de tipo bipolar [9, 10]. El proceso de medida es el siguiente: se inicia la aplicación de un potencial desde cero en el estado de baja resistencia (LRS) (cuadrante superior derecho en la Fig. 7.4). Inicialmente la corriente aumenta al aumentar la tensión hasta que en un punto de voltaje positivo, al que llamaremos voltaje de activación (V_{SET}), se produce un cambio de tendencia y la corriente empieza a disminuir progresivamente hasta valores que pueden ser hasta dos órdenes de magnitud más pequeños alcanzándose el estado de alta resistencia (HRS). Si ahora se disminuye la tensión aplicada hacia tensión cero se observa como la corriente permanece en estos valores mínimos. Es decir, el sistema se mantiene en el estado de alta resistencia y no se produce la transición al estado de baja resistencia hasta que se alcanza un valor de potencial negativo (V_{RESET}) en el cual se produce un fuerte incremento de la corriente que indica la transición al LRS.

El proceso descrito anteriormente es muy robusto y la transición reversible entre los estados LRS y HRS puede repetirse un elevado número de veces sin que se observen variaciones en el comportamiento reversible del cambio de resistencia. Tal como se muestra en la Fig. 7.5 (a), las curvas I-V no reflejan cambios sustanciales en su comportamiento durante 1000 ciclos que se realizaron sucesivamente sobre un mismo punto. La aparente variación de los valores de V_{SET} y V_{RESET} que se ve en la figura no es en realidad más que ruido estadístico tal y como puede apreciarse en la Fig. 7.5 (b) donde se han representado los valores de V_{SET} y V_{RESET} para cada una de las 1000 curvas I-V. Se observa claramente que ambos valores no varían, más allá de lo que parece ser un error estadístico, a medida que aumenta el número de ciclos.

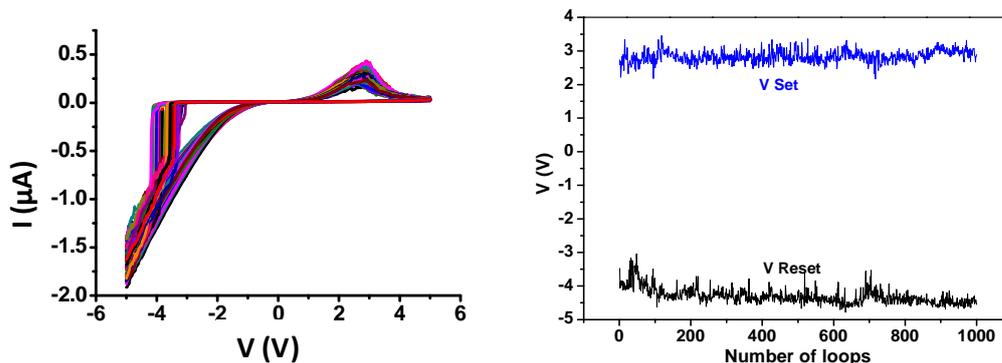


Figura 7.5: Izquierda, 1000 curvas RS obtenidas con ciclos consecutivos sobre un mismo punto del LSMO (17 ± 2 nm de espesor). Derecha: voltaje de activación (V_{SET}) y desactivación (V_{RESET}) para cada una de las 1000 curvas de la izquierda.

7.3 Resultados Experimentales

Para estudiar las propiedades físicas del estado de alta resistencia se ha realizado un montaje experimental tal como el mostrado en la Fig. 1 sobre micropuentes de LSMO similares a los mostrados en la Fig. 7.3. El experimento consiste en barrer con la punta de AFM en dirección transversal a uno de los micropuentes (tal como indica la línea de color verde en la Fig. 7.3) con un potencial mayor al de V_{SET} para provocar en la zona barrida la transición al estado de alta resistencia. El área de la zona modificada del LSMO dependerá del número de líneas de barrido y del valor de la tensión aplicada (V_{bias}), siempre superior a V_{SET} . Una vez concluido el proceso de escritura (es decir de cambio del LRS al HRS), la muestra se traspa a un portamuestras adecuado para la realización de medidas de transporte en función del campo magnético y la temperatura,

medidas que se han realizado en nuestro equipo para medir las propiedades físicas (PPMS – Quantum Design).

Las medidas se realizan inyectando corriente a lo largo de los micropuentes. A la hora de analizar los resultados obtenidos debe tenerse en cuenta que debido a la gran diferencia entre los valores de resistencia de los estados LRS y HRS (aproximadamente tres órdenes de magnitud a temperatura ambiente), las curvas obtenidas reflejarán fundamentalmente el comportamiento de la zona modificada del micropuente, es decir, reflejarán fundamentalmente el comportamiento del HRS.

Debe mencionarse aquí que una de las peculiaridades del método empleado para inducir la transición entre los dos estados, LRS y HRS, en el LSMO es que la reproducibilidad del resultado depende de múltiples factores y, a pesar de que algunos de ellos pueden controlarse como, por ejemplo: la humedad del ambiente, la fuerza que ejerce la punta de AFM sobre la superficie y el voltaje aplicado, también existen otros factores que no se pueden controlar como, por ejemplo, el deterioro de las propiedades conductoras de la punta de AFM ya sea por el desgaste de la capa metálica que la recubre o, por la adhesión de alguna partícula en su ápice. Por tanto, después de cada proceso de escritura y antes de pasar al montaje experimental para medir sus propiedades físicas, en cada muestra se empleó una técnica no invasiva para comprobar que efectivamente se ha producido la transición al estado HRS. Dicha técnica de comprobación será el diferencial potencial superficial o, conocida también como sonda microscópica Kelvin (KPM). La eficacia que tiene esta técnica para detectar las modificaciones realizadas con ayuda de la punta conductora de AFM ya ha sido demostrada anteriormente [4].

Con el objetivo de determinar la influencia de los diversos parámetros en el proceso de escritura se han realizado diversos experimentos cuyos resultados se muestran en la Fig. 7.6. En primer lugar se ha analizado la dependencia en función del potencial de bias utilizado durante el proceso de escritura sobre un micropuente de LSMO (de dimensiones aproximadas de $0.6 \pm 0.2 \mu\text{m}$ de ancho, $5 \pm 2 \mu\text{m}$ de largo y de $45 \pm 2 \text{ nm}$ de espesor). Los resultados se muestran en la Fig. 7.6(a), se observa como para un mismo número de líneas de barrido (3 en este caso) pero diferentes valores de V_{bias} , siempre superiores al valor de V_{SET} ($\sim +2.7 \text{ V}$ en el caso de esta muestra), el efecto es más intenso al aumentar el potencial de bias. El patrón de comportamiento que se extrae de las curvas es el siguiente: cuando el V_{bias} es ligeramente superior ($+3.5 \text{ V}$) al V_{SET} de esa muestra ($+2.7 \text{ V}$), tan sólo se produce un pequeño incremento de la resistencia eléctrica en todo el rango de temperatura. Ese mismo comportamiento se repite cuando el V_{bias} se incrementa a $+6 \text{ V}$ pero, cuando el V_{bias} es de $+9 \text{ V}$, además del incremento de resistencia en todo el rango de temperatura, se observa una disminución de T_c próxima a 100 K . Sin embargo, debe constatararse aquí que, en términos generales, exceptuando esa disminución de la temperatura de transición, el comportamiento de todas las curvas es similar al del LSMO en estado virgen (el cual también está representado en la figura). En otras palabras, todas las curvas tienen en común que siguen una transición del estado Paramagnético (PM) a un estado ferromagnético y metálico (FM-M) cuando la temperatura disminuye aunque la resistencia haya aumentado en todo el rango de temperaturas.

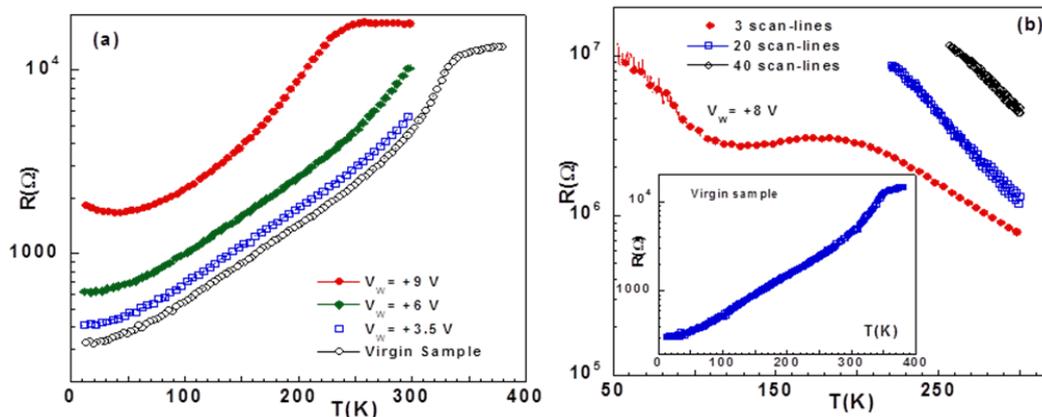


Figura 7.6: Dependencia de la curva $R(T)$ de dos micropuntos de LSMO con distinto espesor, 45 ± 2 nm en a) y 25 ± 2 nm en b), en las que se estudiaron las consecuencias de cambiar, respectivamente, el potencial aplicado con la punta de AFM (V_{bias}) y el número de líneas de barrido con un V_{bias} (+8 V).

A continuación se procedió al estudio del efecto del número de líneas de barrido para un potencial de bias constante. Los resultados se resumen en la Fig. 7.6(b) donde se representan las curvas $R(T)$ obtenidas con diferentes micropuntos (de dimensiones típicas 0.6 ± 0.2 μm de ancho, 5 ± 2 μm de largo y de entre 25 ± 2 nm de espesor) tras la aplicación de un mismo potencial V_{bias} (+8 V) pero con diferente número de líneas de barrido. Los resultados demuestran que el comportamiento de las curvas $R(T)$ cambia dramáticamente en función del número de líneas de barrido, a mayor número de líneas de barrido mayor aumento de la resistencia. En este caso, cuando el espesor de la muestra es de 25 nm, al aplicar tres líneas de barrido con un potencial V_{bias} de +8 V se observa que el estado metálico de baja temperatura ha desaparecido por completo, aunque aún quedan vestigios de la transición del estado PM de alta temperatura a un estado ferromagnético y aislante (FM-I). El efecto de aumento de la resistencia es dramático a medida que aumenta el número de líneas de escritura. De hecho, el estado que se consigue aplicando 20 y 40 líneas de barrido es tan aislante que sólo fue posible medir una primera parte de la curva (hasta unos 200 K) ya que para temperaturas más bajas la impedancia de la muestra superaba el rango de medición de nuestro instrumento.

Estos resultados nos permiten extraer diversas conclusiones sobre el proceso de transición del estado de LRS al estado HRS. En primer lugar, si examinamos el comportamiento de muestras con diferente grosor y, a tenor de la dependencia observada tanto en el voltaje de bias como en el número de líneas, queda claro que el efecto es acumulativo y que el cambio del estado del LRS a de HRS es progresivo. En segundo lugar, parece evidente que el cambio se inicia en la superficie, justo debajo de la punta del AFM, y avanza progresivamente hacia el interior de la capa. Por tanto, cuanto más delgada sea la capa más fuerte será el efecto para unas mismas condiciones de voltaje de bias y número de líneas de barrido. Y tercero, el efecto provocado será mayor al aumentar el voltaje de bias y/o el número de líneas de escritura.

Por otra parte, examinando las características de las curvas $R(T)$ del estado HRS pueden extraerse ciertas conclusiones respecto a la naturaleza de dicho estado. Teniendo en cuenta el diagrama de fases del LSMO, puede verse que una disminución de la temperatura de transición PM-FM se corresponde con una disminución del número de portadores de carga. Esta disminución del número de portadores de carga podría estar generada por diferentes causas. En primer lugar, podría considerarse que dicha disminución está provocada por una deficiencia del contenido de

oxígeno del material. Sin embargo, el mismo comportamiento también puede justificarse en caso de que en el material se produjese una segregación/localización de carga eléctrica del LSMO.

Con la finalidad de profundizar en nuestra investigación para conocer cuál de estas dos posibilidades es la responsable del estado de HRS en nuestras muestras, hemos diseñado un conjunto de experimentos para evaluar la influencia que tienen sobre el HRS los siguientes parámetros: un campo magnético externo, la energía térmica, ciclos donde se aplican barridos de corriente eléctrica y, un voltaje lo suficientemente negativo para revertir una zona con HRS de nuevo al estado de LRS (V_{RESET}). Esto último nos permitirá conocer el nivel de reversibilidad de esta técnica sobre el estado resistivo del LSMO. Las diferentes posibilidades serán analizadas en los puntos siguientes.

7.3.1 Influencia del campo magnético externo sobre el HRS

Para evaluar los efectos de un campo magnético sobre el estado de alta resistencia se han desarrollado diferentes experimentos con campos magnéticos de hasta de 7 Teslas sobre muestras con diferentes espesores: 45 ± 2 nm y 25 ± 2 nm, que fueron modificadas con el AFM bajo condiciones de escritura diferentes (diferentes valores de V_{bias} y número de líneas de escritura).

La muestra de mayor espesor ($\sim 45 \pm 2$ nm) fue modificada aplicando 3 líneas de barrido con un V_{bias} de +7 V con la intención de obtener un estado similar al de la figura 7.6(a), es decir, donde se mantienen la transición del estado PM y semiconductor al estado FM-M de baja temperatura pero con una temperatura de T_c menor, véase la curva negra de la figura 7.7(a).

En la figura 7.7(a) se observa claramente que a temperatura ambiente, el valor de la resistencia de la parte de muestra modificada es tres órdenes de magnitud superior que el de otro micropuente en estado virgen (curva continua de color rojo). Estas curvas se midieron simultáneamente en ausencia de campo magnético externo y enfriando la muestra.

Una vez que la muestra alcanzó la temperatura de 10K, se aplicó un campo magnético de 7 Teslas perpendicular al plano de la muestra y, se aumentó progresivamente la temperatura hasta alcanzar nuevamente la temperatura ambiente (300 K). Las curvas que se miden siguiendo este procedimiento, es decir, enfriando la muestra en campo cero, aplicando un campo magnético y midiendo ahora con el campo magnético aplicado mientras se aumenta la temperatura se conocen con el acrónimo de ZFC (correspondiente al inglés zero field cooling). La medida se completa enfriando nuevamente la muestra hasta baja temperatura, sin variar el campo magnético, y midiendo nuevamente mientras se aumenta la temperatura hasta temperatura ambiente. Esta segunda curva se denomina curva de FC (del inglés field cooling). Las curvas ZFC-FC permiten detectar la existencia de algún tipo de desorden magnético en las muestras.

Del análisis de las curvas en la Fig. 7.7(a) pueden obtenerse diversas conclusiones. En primer lugar, entre la curva $R(T)$ a campo nulo y $R(T)$ con campo $H=7T$ se observa una fuerte disminución de la resistencia mientras que la temperatura de transición del estado PM al FM-I se incrementa hasta los 250 K aproximadamente. Es decir, la zona de la muestra modificada exhibe una considerable magnetoresistencia negativa, tal y como sería de esperar en un compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con x menor del valor óptimo de $1/3$. Por otra parte, entre las curvas ZFC-FC de $R(T)$ (en azul en la Fig. 7.7(a)) se observa solo una pequeña histéresis por debajo de T_c . De estos resultados puede concluirse que el material de la zona modificada por el proceso de escritura con la punta de AF, se comporta como sería de esperar para $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ con x menor del valor óptimo de $1/3$. Este resultado por sí mismo permite descartar que el origen del estado de alta resistencia sea la

localización de los portadores de carga ya que, como se ha visto con anterioridad, campos magnéticos de 7 T son suficientemente intensos como para producir la fusión del estado de localización de carga [nuestro AFM].

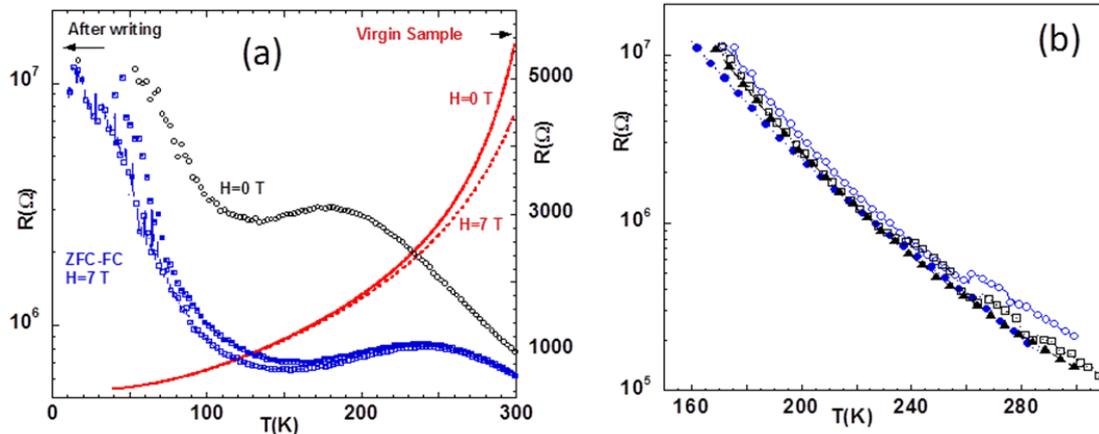


Figura 7.7: Estabilidad del HRS frente al campo magnético externo. Curvas de ZFC y FC para: a) un micropuente con 45 ± 2 nm de espesor al que se le aplicaron 3 líneas de barrido con un V_{bias} de +7 V y, b) un micropuente con 25 ± 2 nm de espesor al que se le aplicaron 20 líneas de barrido con un V_{bias} de +8 V (símbolos vacíos y sólidos corresponden, respectivamente, a las medidas en ausencia y presencia de campo magnético (7 T)).

Por su parte, la muestra con menor espesor fue modificada aplicando 20 líneas de barrido con un V_{bias} de +7 V con la intención de obtener un estado similar al de la figura 7.6(b), es decir, en un estado FM-I, véase la curva formada con los símbolos vacíos de la figura 7.7(b).

Tal como se aprecia en la figura 7.7(b), a partir de las curvas $R(T)$ no se observa una dependencia notable de este estado resistivo en función del campo magnético. Este comportamiento se corresponde con el de la fase PM y aislante del LSMO con un valor de dopaje de Sr inferior al óptimo ($x=1/3$).

En conclusión, el comportamiento que siguen las curvas $R(T)$ de ambas muestras concuerdan con el escenario que plantea que los cambios resistivos en el LSMO se deben a un cambio en la densidad de portadores. También resulta relevante que en ambas muestras, el estado resistivo alcanzado es lo suficientemente robusto para permanecer inalterado a pesar de que se aplique un campo magnético de 7 Teslas, lo cual descarta la localización de carga como origen del estado de alta resistencia.

7.3.2 Influencia de la temperatura sobre el HRS

El siguiente punto que se ha planteado es estudiar la robustez del estado de alta resistencia frente a los cambios de temperatura. Para este estudio se ha empleado el mismo micropuente de 25 ± 2 nm de espesor utilizado para el estudio del efecto del campo magnético y con las mismas condiciones de escritura con la punta de AFM (20 líneas de barrido y un V_{bias} de +8 V). Los resultados se muestran en la Fig. 7.8.

En primer lugar se observa que sucesivos procesos de enfriamiento y calentamiento entre bajas temperaturas (10 K) y hasta temperatura ambiente no dan lugar a ningún cambio significativo en los valores de resistencia de la zona modificada, aunque se han realizado varias excursiones entre 10 K y 300 K en presencia y ausencia de campo magnético aplicado (ver las

figuras 7.7(b) y 7.8). Es decir, mientras la temperatura máxima de la muestra se mantuvo por debajo de 300 K, se encontró un comportamiento cuasi-reversible de las curvas $R(T)$ en función de sucesivos procesos de enfriamiento y calentamiento. En cambio, el comportamiento de la curva $R(T)$ de la muestra cambió drásticamente cuando la temperatura se elevó hasta los 380 K. Al realizar el proceso de enfriamiento desde alta temperatura ($T \geq 380$ K) se observa una fuerte irreversibilidad, la curva de bajada exhibe un resistencia órdenes de magnitud más baja con una transición I-M claramente definida y a una temperatura $T_c \sim 360$ K muy similar a la de la muestra virgen (ver Fig. 7.8).

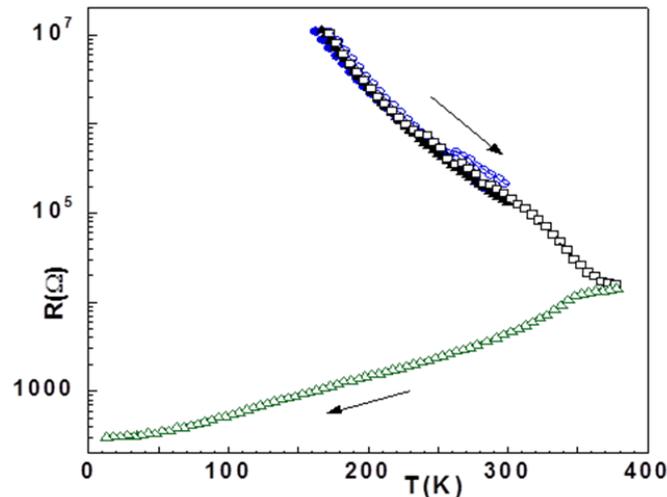


Figura 7.8: Respuesta del HRS en un micropuente con 25 ± 2 nm de espesor al que se le aplicaron 20 líneas de barrido con un V_{bias} de +8V. Queda demostrado que al incrementar la temperatura hasta los 380 K la muestra regresa al LRS.

La efectividad del proceso de borrado de la zona escrita mediante el aumento de la temperatura puede verse en la Fig. 7.9 donde se ha representado la curva $R(T)$ obtenida disminuyendo la temperatura desde 380 K con la curva $R(T)$ correspondiente a la muestra de LSMO en estado virgen.

Como puede apreciarse en la figura ambas curvas son prácticamente coincidentes, lo cual indica que el proceso de escritura mediante la punta de AFM es reversible y que calentar la muestra por encima de T_c consigue borrar totalmente los efectos del proceso de escritura. Estos resultados se confirman igualmente si comparamos las curvas de magnetoresistencia de la muestra antes y después del proceso de escritura y borrado por calentamiento de la muestra (Ver la curva insertada dentro de la Fig. 7.9).

Estos resultados constituyen una evidencia incuestionable de que al incrementar la energía térmica hasta los 380 K se promovió el regreso de la muestra al LRS que corresponde al estado inicial que tenía el LSMO antes de ser modificado con el AFM. Es importante resaltar que todo el proceso de ciclado térmico tiene lugar dentro del criostato del PPMS donde no hay presencia de oxígeno, ya que dentro se tiene atmósfera de He, con lo cual, este experimento descarta la absorción y liberación del oxígeno como posible mecanismo para explicar el RS en nuestras muestras y, en consecuencia, constituye un buen indicio que apoya la otra opción que habla de un proceso de tipo electrónico.

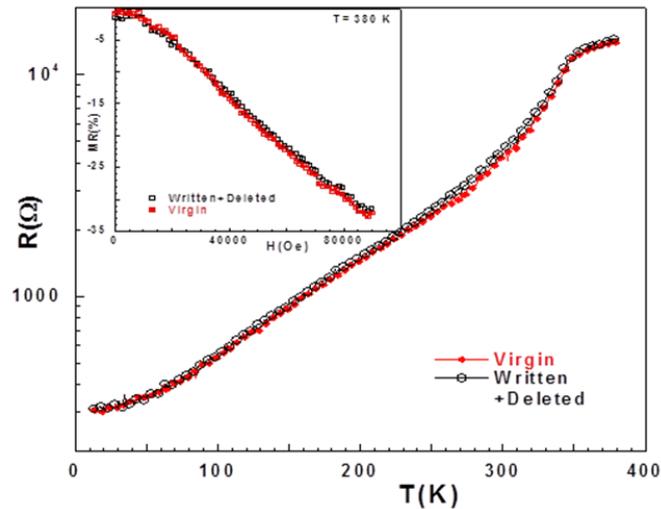


Figura 7.9: Curvas de $R(T)$ de un micropuente en estado inicial de LRS y, después de que ha sido llevado al HRS y sometido a una temperatura de 380 K. También se muestra la curva de magnetoresistencia de ambas muestras a 380 K. Ambos resultados demuestran que ambos estados resistivos son completamente equivalentes.

7.3.3 Influencia del flujo de corriente eléctrica sobre el HRS

Para investigar el efecto que tiene un flujo de corriente eléctrica sobre el HRS se utilizó un micropuente con un espesor de 43 ± 2 nm sobre el que se modificó una zona para inducir la transición al HRS. Se diseñó el siguiente experimento: a temperatura ambiente, se realizaron sucesiva curvas I-V aumentando progresivamente el valor de la corriente máxima en cada ciclo.

Para inducir el estado de HRS se realizaron con la punta de AFM 20 líneas de barrido con un voltaje de bias de $V_{\text{bias}} \sim +8$ V. El resultado de este experimento se presenta en la Fig. 7.10(a), donde el valor máximo de corriente (I_{max}) para la primera curva I-V fue de 0.2 mA y éste se incrementó en 0.1 mA en cada barrido hasta que alcanzó los 0.9 mA.

Tal como se observa en la figura 7.10(a), tras el proceso de escritura con el AFM, la pendiente de la curva I-V es mucho menor que la de la misma muestra antes de ser modificada (cuadrados rojos en la figura), es decir en el estado virgen, lo cual indica que el valor de sus resistencia eléctrica es mucho mayor. Conforme aumenta el rango de corriente la pendiente de la curvas I-V se incrementa, es decir, la resistencia de la muestra disminuye y se acerca cada vez más hacia el comportamiento de la curva del estado virgen. Sin embargo, también se observa que las curvas son irreversibles y que conforme se aumenta I_{MAX} se van recorriendo curvas I-V de mayor pendiente cada vez (i.e. la muestra va disminuyendo su resistencia) pero los estados anteriores de resistencia más elevada ya no son accesibles. Este efecto queda claramente reflejado en la Fig. 7.10(b) donde se muestra que una vez que se ha realizado una curva I-V aplicado una corriente $I_{\text{MAX}} \sim 0.9$ mA curvas I-V con corrientes I_{MAX} inferiores colapsan todas ellas sobre la misma curva.

El máximo valor de corriente al que fue sometida la muestra se limitó a 0.9 mA con la intención de mantener la densidad de corriente por debajo de un valor que pudiese destruir el micropuente. En nuestro caso, la densidad de corriente máxima (J_{max}) se mantuvo por debajo de $1\text{mA}/(43\text{nm} \times 1 \mu\text{m})$, es decir $J_{\text{max}} < 2.3 \times 10^6$ A/cm². Se observa pues que la inyección de corrientes a través de la zona modificada (HRS) puede disminuir de forma progresiva e irreversible su resistencia pero sin lograr borrar completamente los efectos del proceso de escritura.

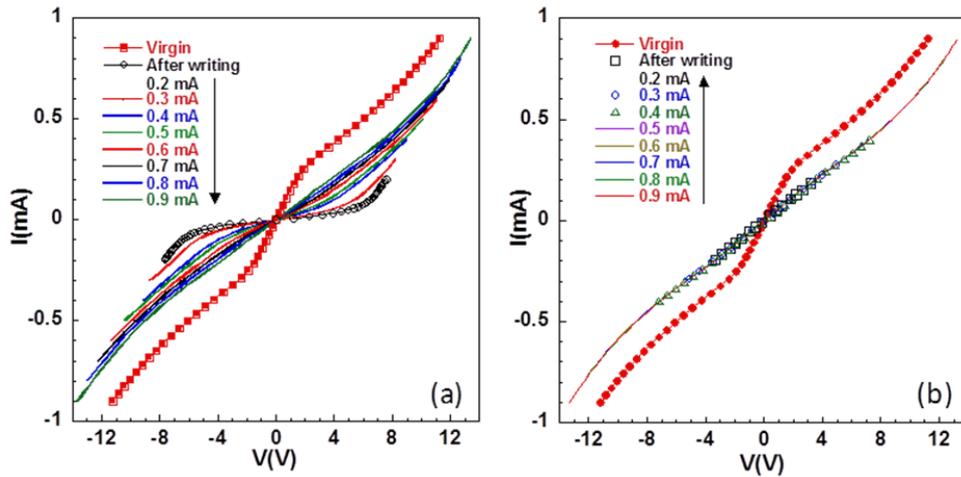


Figura 7.10: a) curvas I-V de un micropuente que fue llevado al HRS y en el que se incrementa progresivamente el valor de I_{max} . b) curvas I-V que fueron obtenidas al concluir los barridos de a). En ambas gráficas se incluye la curva I-V que se obtiene cuando el micropuente se encuentra en el LRS y no ha sido modificado con el AFM.

Este resultado, junto con la dependencia observada en el número de líneas de escritura y en el valor del potencial de bias, también pone de manifiesto que existen estados de diferente resistencia que son accesibles mediante la aplicación de diferentes valores de I_{MAX} lo cual podría ser de utilidad para el desarrollo de dispositivos de múltiples niveles.

7.3.4 Influencia del V_{RESET} sobre el HRS

Finalmente se ha evaluado la reversibilidad del proceso de escritura y borrado mediante la aplicación de voltajes de bias superiores a V_{SET} y V_{RESET} tal como sería de esperar en vista de la curva de RS mostrada en la Fig. 7.4. Para ello emplearemos dos micropuentes de iguales dimensiones (25 ± 2 nm de espesor) en los que se empleó el mismo valor de V_{bias} (+8 V) pero un número diferente de líneas de barrido (20 y 40). Tal como ocurrió con otras muestras con similar espesor y número de líneas de barrido, las curvas de $R(T)$ de ambas muestras confirman que el HRS que se obtiene es típico de un material aislante, véase la figura 7.11(a). Nótese que debido al elevado valor de la resistencia de las muestras, nuestro instrumento solo pudo medir la curva por encima de los 220 K.

Para devolver la muestra al estado de LRS se barrió con la punta de AFM en la dirección longitudinal del micropuente aplicando un voltaje de -3.5V. Para restablecer la conexión entre las dos zonas de LSMO metálicas y FM a ambos lados de la zona escrita no es necesario transformar toda la zona aislante, basta con transformar al LRS un pequeño camino a través de la zona aislante que ponga en contacto eléctrico las zonas metálicas existentes a cada lado. Las curvas $R(T)$ que se obtuvieron al final de este procedimiento se presentan en la figura 7.10(b) y demuestran la efectividad de este procedimiento ya que ambas muestras recuperaron nuevamente el comportamiento típico de la fase FM-M inicial del LSMO.

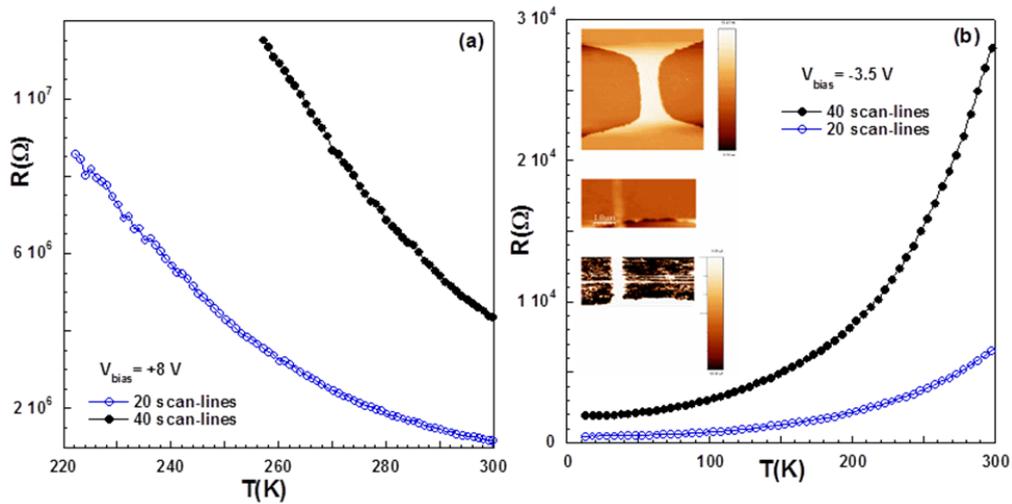


Figura 7.11: Estabilidad del HRS frente a la aplicación de voltaje de polaridad contraria (V_{RESET}) con la punta de AFM. a) curvas $R(T)$ de dos micropuentes que se llevaron al HRS empleando los parámetros indicados. b) curvas $R(T)$ donde queda evidente que ambas muestras regresaron a una fase metálica una vez que se aplicó un V_{RESET} empleando los parámetros indicados. Dentro del gráfico: uno de los micropuentes empleados (arriba), topografía y mapa de corriente de la zona donde se aplicó el V_{SET} y el V_{RESET} . LA escala empleada en el mapa de corriente hace corresponder las zonas oscuras/brillantes con altos/bajos valores de conducción electrónica.

7.4 Discusión de los resultados

Una vez presentados los diferentes resultados experimentales procederemos a una discusión de los diversos aspectos y características del proceso de RS en el LSMO en vista de dichos resultados.

Teniendo en cuenta las características del diagrama de fases del LSMO [11] la dependencia en temperatura de la resistencia de los estados de HRS y LRS sugiere que el fuerte cambio de resistencia es debido a una reducción de la concentración de portadores de carga tal y como ya se había sugerido con anterioridad [1]. En la discusión que sigue se tratará de aclarar, en la medida de lo posible, cual es el origen de dicha reducción de portadores de carga.

Antes de iniciar esta discusión es conveniente realizar un breve resumen de los resultados experimentales obtenidos con el fin de tener presentes todas las características básicas del proceso de RS en el LSMO. En primer lugar, hemos visto que las curvas I-V obtenidas mediante la aplicación de un voltaje de bias sobre la superficie del LSMO a través de la punta conductora del AFM exhiben las características típicas de un proceso de cambio reversible de resistencia bipolar entre dos estados LRS y HRS. Además, las curvas I-V son claramente asimétricas respecto al origen con valores de voltajes de bias claramente diferentes para las transiciones de LRS a HRS y HRS a LRS. Por otra parte, al estudiar la dependencia en función del campo magnético se ha visto que el estado HRS es suficientemente robusto como para sobrevivir a la aplicación de campos de hasta 7 T. En los casos en los que la transición I-M (o PM-FM) aún es visible en el HRS, se observa que la aplicación del campo magnético genera un desplazamiento de dicha transición hacia temperaturas más elevadas. Se ha mostrado también que el estado de HRS es completamente revertido al de LRS incrementando la temperatura de la muestra hasta alta temperatura ($T \geq 380 K$). También se ha mostrado que el valor de la resistencia del HRS puede reducirse progresivamente y acercarse al

de LRS haciendo circular corriente a través de la zona modificada en el proceso de escritura, aunque este proceso no logra una reversión total del estado resistivo, al menos en el rango de corrientes investigado. Este comportamiento, junto con la dependencia que se observa en función del número de líneas de escritura y/o del potencial de bias utilizado, indican que el proceso de RRS en el LSMO tiene carácter de un sistema con múltiples niveles de resistencia. Por último se ha comprobado que el estado resistivo puede cambiarse de forma reversible con la punta del AFM aplicando tensiones adecuadas según se deduce de las curvas I-V.

Las características de las curvas I-V (ver Fig. 7.4) sugieren que el proceso de RS en el LSMO puede clasificarse dentro del tipo de materiales en los que dicho cambio se produce de forma, más o menos, homogénea en toda el área bajo el electrodo, en este caso bajo la punta del AFM. Por otra parte, las curvas I-V son claramente asimétricas con valores diferentes del voltaje de bias para las transiciones LRS a HRS y al contrario. Este tipo de comportamiento se observa típicamente en los dispositivos capacitivos con estructura M-I-M debido a las diferentes propiedades electrónicas de los dos electrodos metálicos. Es este un punto a discutir ya que, en principio, el dispositivo que se ha empleado aquí no tiene la típica estructura M-I-M. Sin embargo, cuando se considera el montaje experimental de la Fig. 7.1 con mayor cuidado se ve que la posibilidad de tener una geometría del M-I-M, donde la punta del AFM es el electrodo superior, no puede ser descartada a priori. De hecho, resultados experimentales recientes muestran que bien podría existir una capa superficial, de unas cuantas celdas atómicas, antiferromagnética (AF) y aislante [12, 13] en el LSMO debido a la ruptura de simetría de la superficie. Con estas consideraciones in mente puede especularse que a escala micrométrica lo que realmente tenemos es un dispositivo capacitivo M-I-M típico, en el que el electrodo superior sería la punta del AFM, la barrera aislante estaría formada por la capa superficial AF-I del LSMO y el electrodo inferior sería el resto de la capa de LSMO.

El siguiente paso en nuestra discusión será intentar descubrir el mecanismo por el cual se produce la transición entre los dos estados de resistencia e identificar cual es el material que cambia. Este cometido no es precisamente trivial ya que la aplicación de un voltaje bias sobre el material provoca la aparición de campos eléctricos y calentamiento vía efecto Joule y los dos efectos coexisten con pesos diferentes en función de las características específicas de cada caso, tales como la geometría del dispositivo, los materiales y los procesos a los que haya sido sometido.

Si nos atenemos a las características de las curvas I-V (ver Fig. 7.4) ya pueden derivarse algunas conclusiones con respecto a la naturaleza del proceso de RS [14]. El carácter polar indica que el proceso está generado fundamentalmente por el efecto del campo eléctrico. Por otra parte, el comportamiento rectificador con inyección de carga en la rama negativa (V_{RESET}) de la curva I-V en el estado HRS junto con el comportamiento quasi-simétrico y no-lineal de la curva I-V en el estado LRS sugiere la existencia de una barrera tipo Schottky. De hecho, este mecanismo de formación de una barrera M-I tipo Schottky ha sido descrito por diversos autores como el mecanismo responsable del comportamiento de RS en heteroestructuras del tipo M-I-M con barreras aislantes formadas por diferentes óxidos de metales de transición [15-17].

Si asumimos como cierto el hecho de que la superficie de la capa de LSMO tiene carácter aislante entonces la aplicación de un potencial de 5-10 V mediante la punta del AFM dará lugar a la aparición de un campo eléctrico $E \sim V/d = 5 \text{ V}/2 \text{ nm} \sim 2.5 \times 10^9 \text{ V/m}$ que bien podría ser la fuerza promotora del movimiento de cargas en el LSMO en el área justo debajo de donde se está aplicando la punta del AFM. Este movimiento de cargas produciría una variación de la densidad de portadores de carga en esa zona haciendo variar su resistencia, lo cual pone además de manifiesto que el material que cambia no es la barrera aislante sino el electrodo de LSMO como se corrobora además con las medidas de transporte a lo largo del micropunto. Hay disponibles en la literatura

resultados de simulaciones numéricas en capas de 60 nm de espesor que muestran que efectivamente el campo eléctrico a unos pocos nanómetros de la zona de contacto punta de AFM/capa de LSMO es 20 veces mayor que en la zona de la interfase con el sustrato [18]. Es evidente además que la depleción de carga que este campo eléctrico producirá justo debajo de la zona de contacto modificará de forma sustancial las características de la barrera tipo Schottky. En una situación como esta es de esperar que una vez que se ha retirado el campo eléctrico la distribución de carga se relaje y se produzca una difusión lateral de los portadores de carga [19, 20] y por consiguiente una disminución progresiva de la resistencia. Este efecto se ilustra en la Fig. 7.12 donde se muestran dos curvas $R(T)$ medidas con un intervalo de 24 h y donde puede apreciarse una clara disminución de la resistencia.

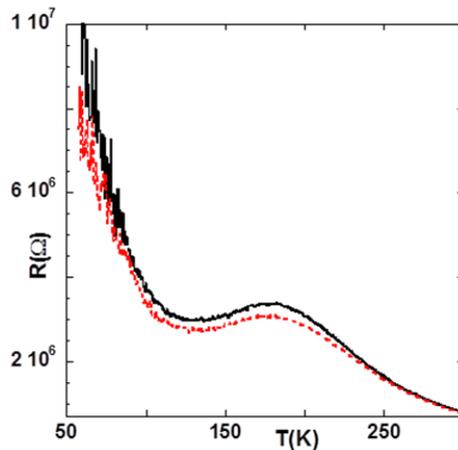


Figura 7.12: Curvas $R(T)$ correspondientes al estado de HRS de un micropunto después del proceso de escritura (mismas condiciones que en la Fig. 7). Las curvas se han medido con un intervalo de 24 h para ilustrar el proceso de relajación lateral de la distribución de portadores de carga.

En esta situación está claro que las propiedades de interfase del LSMO jugarán un papel fundamental y que modificando dicha interfase se podrá actuar sobre el proceso de RS. Ejemplos de cómo actuando sobre la interfase se puede modificar el fenómeno del RS pueden verse en la Referencia [15]. En ella se muestra como la deposición in-situ de una capa metálica, que suprime la capa aislante de la superficie del LSMO, hace desaparecer el efecto de RS. Sin embargo, introduciendo una fina capa aislante ($\sim 1\text{nm}$) de LCMO entre el electrodo superior y el LSMO se recupera nuevamente el comportamiento de RRS. Estos resultados ponen de manifiesto que el comportamiento de RS que se observa en los experimentos basados en inyección con punta conductora de AFM están fundamentados en la existencia de una capa aislante en la superficie de la capa de LSMO, ya que es imprescindible la existencia de dicha barrera aislante para que se genere el campo eléctrico en la punta del AFM que dé lugar a la fuerza que produce el movimiento de los portadores de carga. Así pues, en este punto quedarían identificados el material que sufre el cambio de resistencia (capa de LSMO) y la fuerza que da lugar al movimiento de cargas (campo eléctrico en la zona de contacto) y quedaría por esclarecer cual es el mecanismo por el que se produce el fenómeno de RS.

Analizando con atención el mecanismo de conducción en el estado de LRS (ver inset de la Fig. 7.4) se concluye que debe ser del tipo de conducción túnel a través de la capa superficial aislante del LSMO. La transición del estado LRS al de HRS se produce a través de una reducción progresiva de la corriente sin saltos abruptos lo que permite excluir mecanismos del tipo de conducción filamentaria, ya que este tipo de mecanismo mostraría una transición con escalones

de corriente descendentes [21]. Por otra parte, las medidas de transporte a cuatro puntas realizadas en los micropuentes con regiones en HRS muestran que el cambio de resistencia no es superficial sino que en la zona escrita abarca todo el espesor de la capa. Por tanto queda demostrado que el material donde se produce el cambio de un estado de LRS a otro de HRS es la capa de LSMO y no la capa aislante superficial. La reducción progresiva de corriente es consistente con un proceso de transición homogéneo en el que el paulatino aumento de resistencia se debe al proceso progresivo de depleción de carga en el área de LSMO justo debajo del punto de contacto del AFM debido al campo eléctrico que se genera al aplicar el voltaje bias. Este mecanismo de depleción de carga progresivo es también consistente con las dependencias que hemos observado en función del número de líneas de escritura, del potencial de bias aplicado y del espesor de las muestras Ver las Fig.7.6, Fig. 7.7 y Fig. 7.11).

Si analizamos este comportamiento teniendo en cuenta el diagrama de fases de LSMO se aprecia que la dependencia de las curvas $R(T)$ con una progresiva reducción de las temperaturas de transición PM-FM y I-M hasta la transformación en completamente aislante en todo el rango de temperaturas accesible claramente demuestra la disminución progresiva del número de portadores de carga en la zona escrita. Por otro lado, la transición del estado HRS al de LRS se produce mediante un salto abrupto de corriente que señala el momento en el que se produce la transición I-M al haber alcanzado la densidad de carga crítica.

En el caso que nos ocupa, LSMO, los portadores de carga son huecos luego el material podría ser considerado como un semiconductor de tipo P y para un determinado valor del dopaje la densidad de portadores de carga puede modificarse por efectos puramente electrónicos o cambiando el número de vacantes de oxígeno. Alterar el número de vacantes de oxígeno supone reducir la valencia de los iones Mn lo cual implica un aumento de los electrones e_g con la consiguiente reducción de la densidad de portadores de carga. Un mecanismo de este tipo, basado en la difusión de vacantes de oxígeno, ha sido propuesto con anterioridad para explicar el fenómeno de RS en óxidos ternarios [22] y en particular en las manganitas [23]. Este mecanismo se basa en la existencia de efectos de superficie e interfase, en las interfaces entre el electrodo metálico y el óxido aislante de la barrera, que generan cambios locales de la estequiometría de oxígeno y aumento de la movilidad de las vacantes.

En el caso de las capas de LSMO utilizadas en este estudio las temperaturas de transición se encuentran muy próximas a la del material masivo, y son comparables a las de las capas de la mejor calidad que pueden encontrarse en la literatura. Por tanto pueden considerarse como estequiométricas por lo que al contenido de oxígeno se refiere y cambiar el contenido de vacantes en estas condiciones implicaría cambiar el contenido de oxígeno de forma reversible a temperatura ambiente. Esta tarea se antoja, cuando menos, complicada ya que la oxigenación de las capas de alta calidad requiere tratamientos a alta temperatura en atmósfera de oxígeno (varias horas a 850 °C). Además, tal como se aprecia en la Fig. 7.8, al calentar las muestras a alta temperatura ($T \geq 380$ K) se desvanece el estado HRS y se recupera el LRS. Es importante comentar aquí que este proceso de calentamiento tiene lugar dentro de la cámara de medida del PPMS, por tanto en una atmósfera de He, i.e. en ausencia de oxígeno, lo que evitaría el intercambio de oxígeno con el medio durante este proceso. Por otra parte, el hecho de que esta transformación tenga lugar al calentar la muestra por encima de T_c también apunta a un origen puramente electrónico del fenómeno de RS en el LSMO. Queda aún por aclarar si la depleción de carga está generada por algún tipo de segregación y localización de carga, como sucede en algunas manganitas, o es un efecto puramente electrostático debido al dragado de portadores de carga por la aplicación del campo eléctrico. Con tal de aclarar este punto hemos analizado la estabilidad del estado HRS en función del campo magnético. Tal como se muestra en la Fig. 7.7, el estado HRS

es lo suficientemente robusto para sobrevivir a la aplicación de campos magnéticos de hasta 7 T, lo cual nos permite descartar la segregación/localización de portadores de carga en la zona modificada como origen del fenómeno de RS pues como ya se ha visto con anterioridad en capas de LSMO la aplicación de campos magnéticos de esta intensidad es suficiente para fundir el estado de carga localizada [24].

Otro aspecto interesante a considerar es la estabilidad del estado HRS cuando se hace circular corriente a través del mismo. Los resultados que mostramos en la Fig. 7.10 indican que la resistencia de la zona modificada disminuye de forma progresiva al aumentar la intensidad de la corriente que circula por ella, aunque en el rango de corrientes utilizadas no se logra una transición completa. Las curvas I-V que se obtienen son no lineales aunque quasi-reversibles y simétricas respecto al origen lo que sugiere la existencia de calentamiento por efecto Joule. Esta situación es completamente similar a la que se describía en el capítulo anterior en el que la inyección de corriente produce cambios irreversibles en la resistencia de los micropuentes de LSMO, en el sentido de que en ambos casos el efecto dominante es el de calentamiento por efecto Joule. Así pues, lo que nos muestra la Fig. 7.10 es que el efecto dominante cuando se hacen circular corrientes a través de la zona escrita es el de calentamiento por efecto Joule lo que puede producir un aumento de la movilidad de los portadores de carga en las zonas limítrofes y su progresiva difusión hacia la zona HRS del LSMO con lo cual la resistencia irá disminuyendo progresivamente. Este efecto de relajación lateral en la distribución de la carga se observa también a temperatura ambiente, aunque en mucho menor grado, tal y como se ha mostrado en la Fig. 7.12

7.4 Conclusiones

En este capítulo se ha presentado una investigación detallada del fenómeno de cambio reversible de resistencia en LSMO. La transición reversible entre los estados de alta y baja resistencia se ha inducido mediante la aplicación de un voltaje de bias a través de la punta conductora del AFM, se ha identificado el mecanismo que da lugar a dicho cambio y se ha determinado cual es el material que cambia.

Las características de las curva I-V, claramente asimétricas y con diferentes valores para el voltaje de bias en las transiciones LRS a HRS y en la de HRS a LRS, sugiere que la configuración experimental a nivel microscópico es en realidad del tipo M-I-M donde las capas superficiales de la manganita juegan el papel de barrera aislante mientras que los electrodos están constituidos por la punta del AFM (superior) y el resto de la capa de LSMO (inferior). Por otra parte, el carácter polar del fenómeno de RRS indica que el proceso está generado por la acción del campo eléctrico que aparece justo debajo de la zona de contacto de la punta de AFM al aplicar el voltaje de bias. La rama de la curva I-V correspondiente al estado de alta resistencia muestra un comportamiento típico de un proceso rectificador mientras que la correspondiente al estado de baja resistencia es no lineal y quasi-simétrica, lo que sugiere la existencia de una barrera tipo Schottky.

Las medidas de transporte electrónico a través de la zona modificada han permitido determinar que los cambios inducidos desde la superficie con la punta de AFM afectan toda el área transversal del LSMO en la zona modificada y que el origen del cambio reversible de resistencia es al intenso campo eléctrico que se genera en la zona de contacto de la punta de AFM. Dicho campo eléctrico es capaz de atraer o repeler la carga en función de la polaridad empleada, lo cual, tiene como consecuencia, que se modifique el nivel de dopaje del LSMO de manera reversible entre un estado aislante y otro metálico.

Por otra parte, el comportamiento de las curvas $R(T)$, $R(H)$ y de relajación del estado HRS permiten descartar el mecanismo de liberación o captación de oxígeno como origen del cambio de resistencia y sugieren que fenómeno de RRS es básicamente un efecto electrónico debido al arrastre de los portadores de carga por el campo eléctrico.

7.6 Referencias

- [1] L. Balcells, L. Peña, R. Galceran, A. Pomar, B. Bozzo, Z. Konstantinovic, F. Sandiumenge, and B. Martinez, *Journal of Applied Physics* **113**, 073703 (2013).
- [2] J. Yang, I. Inoue, T. Mikolajick, and C. Hwang, *MRS Bull.* **37**, 131 (2012).
- [3] R. Waser, R. Dittman, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
- [4] C. Moreno, C. Munuera, S. Valencia, F. Kronast, X. Obradors, and C. Ocal, *Nano Letters* **10**, 3828 (2010).
- [5] C. Moreno, C. Munuera, X. Obradors, and C. Ocal, *Beilstein J. Nanotech.* **3**, 722 (2012).
- [6] Y. Chen, M. Ziese, and P. Esquinazi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 222513 (2006).
- [7] Y. F. Chen, M. Ziese, and P. Esquinazi, *Applied Physics Letters* **89**, 082501 (2006).
- [8] L. Peña, A. Pomar, R. Galcerán, Z. Konstantinović, L. Balcells, and B. Martínez, Artículo enviado.
- [9] R. Münstermann, T. Menke, R. Dittman, and R. Waser, *Adv. Mater.* **22**, 4819 (2010).
- [10] H. Okushi, A. Matsuda, M. Saito, M. Kikuchi, and Y. Hirai, *Solid State Commun.* **11**, 283 (1972).
- [11] Y. Tokura and Y. Tomioka, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1 (1999).
- [12] S. Valencia, Z. Konstantinovic, D. Schmitz, A. Gaupp, L. Balcells, and B. Martínez, *Physical Review B* **84**, (2011).
- [13] S. Valencia, L. Peña, Z. Konstantinovic, L. Balcells, R. Galcerán, D. Schmitz, F. Sandiumenge, M. Casanove, and B. Martínez, (enviado).
- [14] J. Yang, D. Strukov, and D. Stewart, *Nature Nanotech.* **8**, 13 (2012).
- [15] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 232112 (2006).
- [16] A. Sawa, A. Yamamoto, H. Yamada, T. Fujii, M. Kawasaki, J. Matsuno, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 252102 (2007).
- [17] K. Kim, B. Choi, and C. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242906 (2007).
- [18] M. Lee, K. Kim, S. Song, S. Rha, J. Seok, J. Jung, G. Kim, J. Yoon, and C. Hwang, *Applied Phys. A* **102**, 827 (2011).
- [19] Y. Xie, C. Bell, T. Yajima, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, *Nano Letters* **10**, 2588 (2010).
- [20] G. Buh, H. Chung, and Y. Kuk, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2010 (2001).
- [21] S. Jo, K. Kim, and W. Lu, *Nano Lett.* **9**, 496 (2009).
- [22] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, *Nature Mater.* **5**, 312 (2006).
- [23] Y. Nian, J. Strozier, N. Wu, X. Chen, and A. Ignatiev, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146403 (2007).
- [24] L. Abad, V. Laukhin, S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, L. Balcells, and B. Martínez, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3918 (2007).

Apéndice A

Técnicas experimentales empleadas

- A.1 Introducción
- A.2 Técnicas para el autoensamblaje de NPs
 - A.2.1 Técnica de recubrimiento mediante centrifugado
- A.3 Crecimiento de capas finas
 - A.3.1 Pulverización catódica por radiofrecuencia (RF-sputtering)
- A.4 Técnicas de caracterización estructural y del espesor
 - A.4.1 Difracción de rayos X (XRD)
 - A.4.2 Reflectometría de rayos X a ángulo bajo (XRR)
- A.5 Técnicas de microscopía
 - A.5.1 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)
 - A.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)
 - A.5.3 Microscopía electrónica de barrido/análisis químico
 - A.5.4 Microscopía de los electrones emitidos por fotoexcitación
- A.6 Caracterización magnética y de transporte electrónico
 - A.6.1 Conteo de todos los electrones emitidos por fotoexcitación
 - A.6.2 Magnetómetro con bobinas superconductoras (SQUID)
 - A.6.3 Sistema de medición de propiedades físicas (PPMS)
- A.7 Técnicas de litografía
 - A.7.1 Litografía óptica
 - A.7.2 Litografía con haz de electrones
 - A.7.3 Decapado reactivo por iones (RIE)
 - A.7.4 Decapado por vía húmeda
- A.8 Técnicas complementarias
 - A.8.1 Microsoldadura de punto con ultrasonido
- A.9 Referencias

Apéndice A

Técnicas experimentales empleadas

A.1 Introducción

Dentro de este anexo se describen las técnicas experimentales más relevantes que fueron utilizadas a lo largo de esta tesis y, los principios físicos fundamentales en el que se basa cada una.

Ya sea mediante la estrategia de nanoestructuración ascendente o descendente, la preparación y caracterización de muestras magnéticas requiere la utilización de un gran número de técnicas experimentales, tanto para la obtención de la nanoestructura en si misma, como para su posterior caracterización estructural, magnética y/o de transporte electrónico. Este anexo se divide en cinco grandes bloques.

La sección A.2 se dedica a describir las técnicas empleadas para la síntesis de nanopartículas (NPs) y promover su autoensamblaje. En la sección A.3 se describe la técnica de crecimiento (pulverización catódica por radiofrecuencia) y los distintos modos en que pueden crecer las capas finas. Luego, en la sección A.3 se describen las técnicas para la caracterización estructural y el espesor de las capas finas: difracción de rayos X (XRD), reflectometría de rayos X a ángulos bajos (XRR) y, perfilometría. En la sección A.4 se abordan las técnicas de microscopía utilizadas: microscopía de fuerzas atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y, microscopía de los electrones emitidos por fotoexcitación (PEEM). En la sección A.5 se dedica a las técnicas de caracterización magnética y de transporte electrónico: conteo de todos los electrones emitidos por fotoexcitación (TEY), magnetómetro (SQUID) y, magnetotransporte (PPMS). La sección A.6 se dedica a las técnicas de litografía y grabado de nanoestructuras: litografía óptica, litografía con haz de electrones, grabado en seco y grabado húmedo y, finalmente, en la sección A.7 se describen las técnicas experimentales complementarias que fueron utilizadas para poder caracterizar las nanoestructuras obtenidas.

A.2 Técnicas para el autoensamblaje de NPs

Las técnicas que han logrado autoensamblajes con buena organización son diversas pero pueden dividirse en dos grupos: las que depositan directamente el coloide sobre el sustrato y, las que transfieren una monocapa ya autoensamblada al sustrato. Entre las del primer tipo se encuentran, por ejemplo, las técnicas de drop casting y spin coating, mientras que, dentro del segundo tipo se encuentran, por ejemplo, las técnicas de: Langmuir, Langmuir-Blodgett y, Langmuir-Schaefer

En esta tesis no se aplicó ningún proceso de limpieza superficial de los sustratos sobre los que se aplicaron las diferentes técnicas de autoensamblados, de manera que se utilizaron tal como fueron suministrados por el fabricante. Esto se hizo de manera consciente con la intención de evitar la modificación de la superficie de los sustratos debido al propio proceso de limpieza. Para preservar la limpieza superficial de nuestros sustratos, desde el momento en que fueron recibidos de manos del fabricante se mantuvieron dentro de envases cerrados, los

cuales sólo se abrieron antes de realizar el proceso de autoensamblaje y, sólo por el tiempo que se requiere para extraer el sustrato deseado.

A.2.1 Técnica de recubrimiento mediante el centrifugado

La técnica de recubrimiento por centrifugado ha sido empleada por muchas décadas en el área de películas delgadas porque ofrece un recubrimiento uniforme y de manera reproducible sobre sustratos planos. Generalmente los pasos básicos que utiliza esta técnica para conseguir el recubrimiento son dos: depositar un volumen pequeño del material con el que se quiere recubrir en el centro del sustrato y luego, hacer girar el sustrato a una gran velocidad. La técnica de recubrimiento con centrifugado utiliza la aceleración centrípeta para desparramar el material del recubrimiento sobre toda la superficie del sustrato y, al mismo tiempo, despedir del sustrato el exceso de material.

Las características del recubrimiento que se obtiene al final del proceso dependen de múltiples factores, entre los cuales están los que dependen de las propiedades físicas del recubrimiento en sí y el sustrato (viscosidad, velocidad de evaporación, mojabilidad, etc), y también están aquellos factores que dependen de los parámetros del centrifugado (aceleración, velocidad máxima y tiempo del centrifugado, volumen del material depositado, porcentaje relativo del solvente en el ambiente, movimientos del aire, etc). En cuanto a los factores que dependen de los parámetros del centrifugado, el instrumento utilizado posee una gran reproducibilidad de los parámetros entre ciclos de centrifugado (± 5 rpm a todas las velocidades) para garantizar que los distintos recubrimientos posean las mismas características. La reproducibilidad de las condiciones de centrifugado es crucial porque uno de los puntos débiles de esta técnica es la gran sensibilidad del resultado frente a las condiciones del centrifugado. Por otra parte, para minimizar los efectos del movimiento del aire o una elevada evaporación del material durante el centrifugado, el equipo posee una cubierta que encapsula la muestra a recubrir.

El equipo de centrifugado utilizado en esta tesis es el modelo 6000Pro de la marca "Suministro de Materiales y Asistencia", véase la figura A.1a. Los distintos parámetros del centrifugado como: las revoluciones por minuto (rpm), el tiempo total, el tiempo de aceleración hasta que alcanza las rpm fijadas y, el tiempo de desaceleración, pueden ser programados para que el espesor del recubrimiento sea el deseado. El rango de operación del equipo de centrifugado va desde 0 hasta las 6000 r.p.m. Adicionalmente, este equipo posee un conjunto de accesorios para que muestras de dimensiones pequeñas, como es nuestro caso ($5 \times 5 \text{ mm}^2$), puedan ser recubiertas.

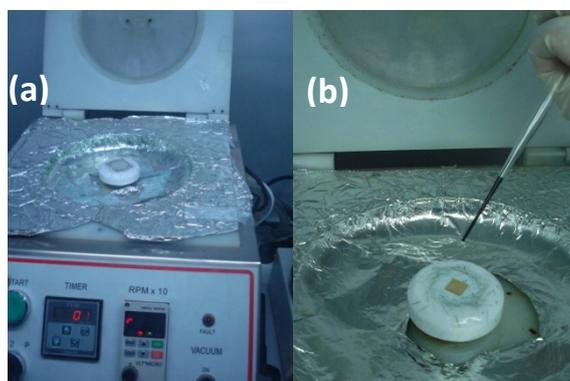


Figura A.1: A la izquierda la figura A.1a, donde se muestra el instrumento empleado para la técnica de centrifugado. A la derecha, la imagen A.1b, donde se aprecia el momento en que se deposita una gota de coloide sobre un sustrato cuadrado ($5 \times 5 \text{ mm}^2$).

En esta tesis utilizamos una pipeta Pasteur (150 mm de largo y hecha con vidrio de borosilicato neutro del tipo LBG N) para depositar una gota del coloide sobre el centro del sustrato cuando éste se encuentra fijado al eje de giro, véase la figura A.1b. Una vez hecho esto, se da un lapso de tiempo de entre 5 y 10 segundos para que el líquido se esparza hasta forma una gota en posición de equilibrio y, en este momento se baja la cubierta y se activa la secuencia de centrifugado programada.

A.3 Crecimiento de capas finas

La técnica que se utilizó para el crecimiento de heteroestructuras de óxidos complejos, sobre las cuales posteriormente se realizaría la nanoestructuración por vía descendente, fue la pulverización catódica por radio frecuencia (RF sputtering). El crecimiento de las capas delgadas se realizó en uno de los equipos disponibles en el *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB-CSIC), véase la figura A.2. Esta técnica constituye uno de los métodos físicos más utilizados debido, principalmente, a su capacidad para realizar deposiciones de una enorme variedad de materiales que van desde metales puros, pasando por aleaciones magnéticas o no magnéticas, hasta materiales complejos como, por ejemplo, los óxidos funcionales pertenecientes a las familias de las Perovskitas, manganitas, cobaltitas, etc.

A.3.1 Pulverización catódica por radio frecuencia (RF-sputtering)

Esta técnica consiste en la erosión de átomos de la superficie de un blanco estequiométrico con algunos milímetros de grosor. La erosión se realiza cuando el blanco se somete a los múltiples impactos de los átomos ionizados de un gas o mezcla de gases, el cual es ionizado por medio de radiofrecuencia (13.56 MHz). Por ser un gas fácilmente ionizable, no reactivo, poseer una masa atómica relativamente elevada y, de un costo moderado, el argón es el gas más utilizado para realizar la erosión del blanco en ésta técnica. En nuestro caso, cuando la capa a depositar es de un óxido complejo, debe incorporarse una porción de oxígeno al gas de trabajo para conseguir la correcta oxigenación de la capa durante su proceso de crecimiento.

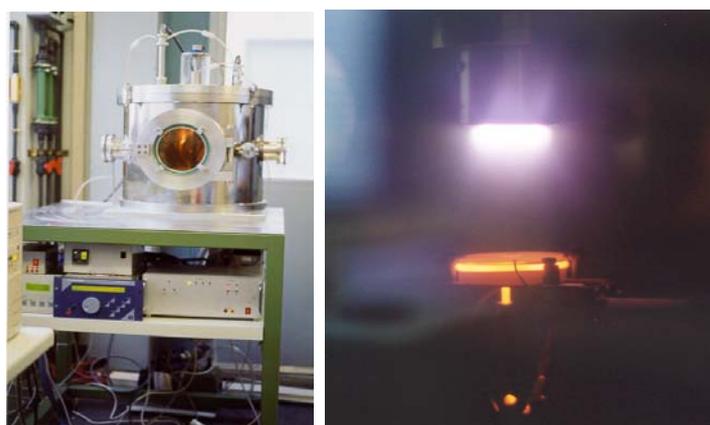


Figura A.2 fotografía de la cámara de pulverización catódica RF en el ICMAB-CSIC (izquierda) y el interior donde se observa el calefactor incandescente y el plasma generado por el magnetrón (derecha).

Una vez que se ha alcanzado la presión de trabajo deseada se enciende la fuente de radiofrecuencia, con lo cual se enciende el plasma y se genera un potencial negativo sobre la superficie del blanco que atrae a los átomos de argón ionizado. Adicionalmente, como en nuestro caso, se puede incrementar la población de iones de argón sobre el blanco y, en consecuencia, la velocidad de crecimiento de las capas, incluyendo un sistema de imanes concéntricos en el montaje experimental. A este último tipo de configuración se le conoce con

el nombre de magnetrón y, tal como se muestra en la figura A.4, consiste en proporcionar un campo magnético alrededor del blanco con una orientación determinada que, junto con la orientación del campo eléctrico, consiguen confinar a los iones de argón en una trayectoria cerrada en las inmediaciones de la superficie del blanco.

En la cámara para el crecimiento de capas delgadas del ICMA, figura A.5, la lectura y control de todos los parámetros asociados al proceso de crecimiento se realiza a través de una aplicación diseñada en lenguaje LabVIEW.

A continuación se especificaran los pasos a realizar a la hora de crecer una capa delgada:

- Se coloca el sustrato dentro de la ranura hecha a medida (5x5mm de lado y 0.5mm de alto) de uno de los calefactores de la cámara de vacío. La finalidad de la ranura que presenta el calefactor es la de maximizar la superficie de contacto entre el calefactor y el sustrato, con lo cual, se minimiza el gradiente térmico del sustrato durante todo el proceso de crecimiento de la capa.
- Las condiciones de vacío para alcanzar un vacío base y una presión de trabajo se consiguen mediante el uso de una bomba rotatoria a paletas y una bomba turbomolecular. Para alcanzar un vacío base con una presión alrededor de 2×10^{-6} torr primero se realiza un vacío primario de 10^{-2} Torr con la bomba rotatoria y en este punto se pone en marcha la bomba turbomolecular a su máxima velocidad. Este paso es de gran importancia ya que asegura un ambiente limpio de impurezas durante el proceso de crecimiento. Las impurezas que se retiran de la cámara de crecimiento con el vacío base y que pueden deteriorar la calidad de la capa pueden ser de distintas naturalezas: vapor de agua, dióxido de carbono, o presencia de residuos orgánicos presentes en la atmósfera. Una vez alcanzado el vacío base se mantiene por un período de 30 minutos para reducir aún más la cantidad de residuos que pueden deteriorar la calidad de las capas a crecer.
- Ahora se buscan las condiciones de trabajo, o en otras palabras, las condiciones de la deposición: temperatura, proporción de gases y presión dentro de la cámara. Primero se incrementa la temperatura del sustrato hasta que alcance la temperatura de deposición (800 °C) y en este punto se fijan las revoluciones de la bomba turbomolecular a 9000rpm y se introduce la cantidad de mezcla de gases necesaria (Ar 80% y O₂ 20%) que permita mantener estable la presión de trabajo (330 mtorr en nuestro caso).
- Antes de comenzar el crecimiento se realiza una limpieza del blanco (pre-sputtering) para retirar las posibles impurezas que puedan haberse adsorbido sobre su superficie. La limpieza se realiza durante 30 minutos y se utiliza la misma potencia que será utilizada para el crecimiento de la capa (15 W).
- Al concluir la limpieza del blanco se pasa a posicionar el sustrato debajo del magnetrón y en este momento se comienza a contabilizar el tiempo de crecimiento, que dependerá del espesor de capa deseado ya que, mediante calibraciones previas se conoce la relación entre el espesor de la capa y el tiempo empleado en el crecimiento, véase el apartado A.4.1.3
- Una vez cumplido el tiempo de crecimiento que ofrecerá el espesor deseado se detienen ambas bombas y se procede a llenar la cámara de oxígeno hasta que alcance los 350 torr de presión y, en estas condiciones, se realiza un recocido in situ durante una hora a 900°C para mejorar las propiedades cristalográficas y magnéticas de las capas crecidas.
- Finalmente, para extraer la muestra de la cámara de vacío se baja lentamente la temperatura de la muestra hasta alcanzar la temperatura ambiente y se llena la

cámara con gas nitrógeno hasta equilibrar las presiones dentro y fuera de la cámara, con lo cual, se podrá abrir la cámara y acceder a la muestra.

- En algunas muestras, se mencionará en cada caso, es posible que se necesite realizar algún recocido ex situ a presión atmosférica y en presencia de aire.

Ventajas e inconvenientes de la pulverización catódica (en particular de la RF)

Ventajas:

- Buena adherencia de la capa final al sustrato
- Crecimiento átomo a átomo
- Posibilidad de utilizar blancos aislantes
- Posibilidad de crecer materiales sobre grandes superficies
- Posibilidad de crecer materiales complejos con buena estequiometría
- Obtención de capas delgadas de buena calidad

Inconvenientes:

- Bajo ritmo de crecimiento
- Erosión no homogénea sobre el blanco ya que se realiza con forma de anillo concéntrico
- Necesidad de trabajar a altas presiones

A.4 Técnicas de caracterización estructural y del espesor

Las técnicas que utilizan la combinación de un detector y una fuente de rayos X para estudiar la estructura cristalina de un material son ampliamente usadas en el área de ciencia de materiales. Aunque el estudio de la fase cristalina de los materiales crecidos en esta tesis fue hecho anteriormente, gracias a que la cristalinidad de las capas depende en gran medida de las condiciones de crecimiento, debe hacerse periódicamente la caracterización estructural de las muestras para comprobar que la fase obtenida presenta todas las características deseadas. La comprobación periódica de la estructura cristalina de las capas crecidas en esta tesis se llevo a cabo con la técnica de difracción de rayos X (XRD).

Junto con su capacidad para mostrar la estructura cristalina, las técnicas que utilizan rayos X, como la reflectometría a ángulo bajo (XRR), también pueden ser empleadas para conocer con gran precisión el espesor de capas con espesores de entre 1 y 1000 nm. Por lo tanto, ya que en esta tesis se utilizaron tiempo de crecimiento que se traducen en espesores dentro del rango de 1 a 1000nm, esta resulta ser una de las mejores técnicas para conocer el espesor de las capas y así poder calcular la rata de crecimiento de cada uno de los materiales en función del tiempo (expresado en nm/min).

A continuación se presentan los fundamentos de las técnicas de XRD y XRR utilizadas para verificar la fase cristalina y conocer el espesor de las capas crecidas, respectivamente.

A.4.1 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de utilizar los rayos X para conocer la estructura de la materia se ha vuelto imprescindible en el área de ciencia de materiales desde sus comienzos en 1912 gracias a los trabajos pioneros de Max von Laue, Walter Friedrich y Paul Knipping [1] y, el desarrollo posterior de W. H. Bragg y W. L. Bragg [2]. Los rayos X son ondas electromagnéticas cuyas longitudes de onda (λ) van desde los 0.1 hasta los 100 Å. Dentro del espectro electromagnético, los rayos X se encuentran entre la radiación alfa y la ultravioleta. Debido a que el tamaño de λ es comparable con las distancias interatómicas de los sólidos, el patrón de

difracción que resulta de la interacción de los rayos X con la materia constituye una herramienta ideal para estudiar la estructura cristalina de cualquier sólido.

Para que se forme el patrón de difracción se requiere que la muestra presente un orden cristalográfico de largo alcance, por lo cual, se requiere que el espesor de la capa delgada a analizar sea de al menos 5nm. Esto no resulta un impedimento en nuestro caso ya que el rango de espesores crecidos en esta tesis está entre los 14 y 50 nm.

Para realizar conocer la estructura cristalina de las capas se emplearon dos de las modalidades de trabajo que pertenecen a la técnica de difracción de rayos X: el barrido en θ - 2θ y el mapa del espacio recíproco. A continuación se describirán las dos modalidades utilizadas y la información cristalográfica que se extrae a partir de ellas.

Barrido en θ - 2θ (θ - 2θ)

Los barridos θ - 2θ se realizaron indistintamente en dos equipos (Siemens D-5000 y Rigaku RU-200B, ver especificaciones abajo) de los que dispone el Servicio de Difracción de rayos X dentro del ICMA-B-CSIC. Ambos equipos trabajan utilizando la geometría simétrica, por lo cual el vector normal de la superficie de la muestra es paralelo al plano de difracción. Lo que lleva a que el ángulo de incidencia sea igual al ángulo de difracción durante todo el barrido. En ambos instrumentos, el barrido se realiza manteniendo la fuente de rayos X inmóvil mientras que la muestra rota para barrer en el ángulo de incidencia (θ) mientras que el detector debe rotar el doble del ángulo que rota la muestra (2θ) para mantenerse en la dirección del ángulo reflejado.

Debido a que las capas crecidas en esta tesis pueden ser consideradas monocristalinas y a que se utiliza la geometría simétrica, cada pico en el difractograma que resulta de aplicar la modalidad θ - 2θ está asociado únicamente a la familia de planos paralelos a la superficie de la muestra. Por lo tanto, gracias a que las redes cristalinas de nuestros materiales pueden ser tomada de manera que los ejes **a** y **b** estén contenidos en el plano, mientras que el eje **c** apunte a lo largo de la normal a la superficie, entonces, la familia de picos que aparecerán en el difractograma será la (00l). Utilizando la ley de Bragg, puede calcularse directamente el parámetro de celda fuera del plano (c) de nuestra capa a partir de la posición de cualquiera de los picos que aparecen en el difractograma. Es importante señalar que en el difractograma aparecerán tanto los picos que difractan en la capa y como los que difractan en el sustrato y, debido a que generalmente sus parámetros de red ligeramente diferentes, estos aparecerán ligeramente desplazados en el difractograma. Por tanto, debe seleccionarse el que corresponda en función del parámetro de red que se quiera calcular. Por lo general, como en nuestro caso, identificar los picos de difracción asociados a la capa no resulta difícil gracias a que las posiciones de los picos asociados al sustratos son bien conocidas. Otro punto importante es que los resultados de emplear esta modalidad no aportan información sobre los valores del parámetro de celda en el plano (a y b). Para conocer los parámetros de celda a y b de nuestras capas se empleó la segunda modalidad de trabajo, cuyo funcionamiento se explicará más adelante.

En la geometría simétrica, los picos de difracción en el difractograma corresponden con las familias de planos paralelos a la superficie (00l), cuyas posiciones en el difragtograma se corresponden con la ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{Sen}\theta=n\lambda \quad (\text{A.1})$$

Donde d_{hkl} es la distancia entre planos de la familia (hkl), n es un número natural y, λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente. A partir de esta sencilla relación podemos calcular el parámetro de celda de nuestras capas.

Especificaciones de los equipos utilizados:

- Siemens D-5000 : -Tubo de rayos X cerámico operado a 45 kV y 35 mA
-Ánodo de Cu con focalización fina y lejana (LFF)
-Líneas de emisión $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ con longitudes de onda de 1.54056 y 1.54439 Å, respectivamente.
-Detector de centelleo con monocromador para filtrar las difracciones provenientes de la línea $K_{\alpha 2}$
- Rigaku RU-200B: - Tubo de rayos X operado a 50 kV y 80 mA
-Ánodo rotario de Cu
-Líneas de emisión $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ con longitudes de onda de 1.540598 y 1.544418 Å, respectivamente.
-Detector de centelleo con monocromador para filtrar las difracciones provenientes de la línea $K_{\alpha 2}$

Mapa del espacio recíproco (Q-plot)

Debido a que con el barrido simétrico θ - 2θ únicamente puede extraerse el parámetro de red c , utilizaremos un barrido asimétrico para observar los picos de difracción provenientes de alguna familia de planos a partir de la cual podamos extraer alguno de los parámetros de celda en el plano (a ó b). Esto nos permitirá conocer el estado de tensión de las capas crecidas. Gracias a que la estructura cristalina de todas las capas crecidas puede ser descrita con una red tetragonal, los valores de los parámetros de red a y b serán iguales y, por consiguiente, nos bastará saber uno de ellos para completar la caracterización estructural de nuestras capas delgadas.

Debido a que el pico de reflexión de la familia de planos (103) es uno de los más intensos dentro de los que puede extraerse el valor del parámetro de red en el plano, fue el elegido en todas las ocasiones que realizamos el barrido asimétrico.

El barrido asimétrico se realiza en dos dimensiones con el movimiento secuencial de dos de los ángulos geométricos de la muestra alrededor del pico de la familia de planos (103), de manera que se obtiene lo que se denomina un mapa del espacio recíproco, también conocido con el nombre de Q-plot.

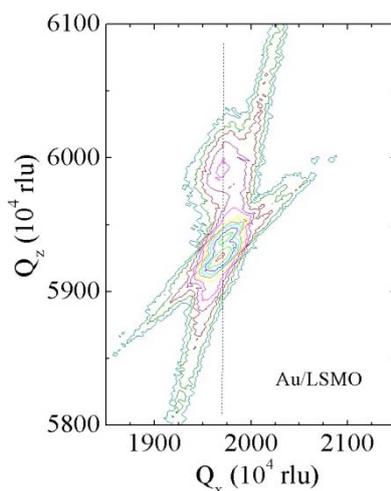


Figura A.3: Q-plot de una capa delgada (~ 40 nm) de LSMO/STO con un recubrimiento de Au (~ 4 nm) alrededor del pico de difracción (103) y en unidades de red recíproca (rlu).

Para un caso como el nuestro en que se tienen capas finas sobre sustratos, el Q-plot muestra los picos de difracción de la familia (103) tanto del sustrato como de la capa y, a partir del valor Q_x respectivo, (si \mathbf{Q} es el vector de onda en el plano del espacio recíproco, entonces

Q_x es la proyección de \mathbf{Q} sobre la superficie de la muestra), entonces se calcula el correspondiente parámetro de celda en el plano. Si en el Q-plot, el pico de la capa fina y el del sustrato tienen el mismo valor de Q_x , entonces se dice que la capa está completamente tensionada y, por tanto, la capa y el sustrato comparten los mismos valores de parámetro de red en el plano, tal como se observa en la figura A.3.

Utilizaremos las unidades del espacio recíproco (rlu) para representar las Q-plots en este trabajo. Para realizar la conversión de unidades entre rlu y \AA^{-1} tanto para Q_x como Q_z se utiliza la siguiente relación:

$$Q_i [\text{\AA}^{-1}] = (2/\lambda) Q_i [\text{rlu}] \quad (\text{A.2})$$

Donde λ es la longitud de onda de rayos X (expresada en Angstroms). Por otra parte, debido a que se trata de la familia de planos (103) la relación entre los parámetros del espacio recíproco y el espacio real son las siguientes:

$$a = (1/a^*) \quad (\text{A.3a})$$

$$c = (3/c^*) \quad (\text{A.3b})$$

Finalmente, de las ecuaciones A.3a y A.3b se desprenden las siguientes relaciones con las que se pueden calcular los parámetros de red "a" y "c", tanto para el sustrato como para la capa fina, a partir de las coordenadas Q_x y Q_z , (en unidades de rlu), del correspondiente pico de difracción (103):

$$a = (\lambda/2.Q_x) \quad (\text{A.4a})$$

$$c = (3.\lambda/2.Q_z) \quad (\text{A.4b})$$

Todas las Q-plots contenidas en esta tesis fueron realizadas en el difractorómetro Bruker-AXS, modelo D8 Advance disponible en los servicios de difracción de Rayos X del ICMAB-CSIC, el cual cuenta con las siguientes especificaciones:

- Tubo de rayos X operado a 40 kV y 40 mA
- Ánodo de Cu con focalización fina y lejana (LFF) tipo KFL 2K
- Línea de emisión $K_{\alpha 1} = 1.541840 \text{\AA}$
- Detector proporcional bidimensional

A.4.2 Reflectometría de rayos X a ángulo bajo (XRR)

La reflectometría a ángulo bajo fue utilizada en este trabajo para determinar tanto el grosor como la rugosidad de las capas finas.

La física que explica el comportamiento de las curvas que resultan de ejecutar la XRR sobre capas finas proviene de las fórmulas del formalismo de Fresnel aplicadas al caso de la reflexión y refracción ópticas sobre multicapas con intercaras suaves. Estas ecuaciones explican la interferencia que se produce entre el haz que se refleja de la intercara y el haz que se refleja de la superficie de la muestra [3].

El instrumento utilizado para realizar la XRR, el Rigaku RU-200B, es uno sobre el que también se puede hacer el barrido θ - 2θ y cuyas especificaciones se dieron arriba. Para realizar la XRR se utilizó la geometría simétrica y se comienza barriendo desde un ángulo de 0, donde no se observa señal de la reflexión, y se completa el barrido cuando ya se tienen registradas al menos unas ocho oscilaciones de la intensidad en el detector. A partir del valor del ángulo donde se producen cada uno de los picos está relacionado con el espesor de la capa mediante la siguiente relación:

$$\text{Sen}^2(\theta_n) = \text{Sen}^2(\theta_p) + n^2 (\lambda/2d)^2 \quad (\text{A.5})$$

Donde θ_n corresponde con el ángulo donde se produce el máximo de orden n , θ_p es el ángulo más bajo para el cual hay detección de la reflexión, n es un número entero y representa el orden del pico, λ es la longitud de onda del haz incidente y, d es el espesor de la capa con las mismas unidades que se introduce λ .

Una manera muy precisa y comúnmente usada para calcular el espesor de la capa a partir de una curva de XRR resulta de realizar un ajuste lineal de la curva θ_n^2 versus n^2 (aquí se puede hacer la aproximación $\text{Sen}^2(\theta_n) \sim \theta_n$ ya que θ_n es pequeño), ya que de la pendiente del ajuste se desprende el valor del espesor de la capa.

A.5 Técnicas de microscopía

A.5.1 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

El microscopio de fuerzas atómicas (AFM) es un instrumento que mide indirectamente las fuerzas atómicas de interacción entre una punta y la muestra. En el AFM se miden los cambios que sufre un láser cuyo camino óptico pasa por la base de la punta de AFM. Este montaje permite al AFM medir el comportamiento de la punta, comparado con unas condiciones iniciales, por efecto de su cercanía con la muestra.

Debido a la sensibilidad del AFM frente a pequeños cambios de topografía, debe procurarse en todo momento que la superficie de la muestra contenga la menor cantidad de imperfecciones posible. Es por ello que en esta tesis, dentro de la descripción de aquellos experimentos donde se utiliza el AFM siempre se hará mención de los métodos utilizados para preservar la limpieza de la superficie de las muestras.

Las medidas fueron realizadas con los diferentes equipos de AFM que se encuentran en el ICMAB-CSIC. La escogencia del equipo y del modo de trabajo dependió de las exigencias técnicas de cada experimento. Se seleccionó el AFM Molecular Imagine modelo PicoSPM para la caracterización morfológica de la superficie debido a su buena resolución espacial, y el AFM Nanotec modelo Cervantes para los experimentos en donde se aplicó una diferencia de potencial eléctrico entre la punta y la muestra, ya que, este último es el único que permite alcanzar los valores de corriente típicos requeridos en los experimentos de conducción. Es importante señalar que los experimentos de conducción se realizaron en colaboración con el grupo de investigación liderado por la Profesora Carmen Ocal y que pertenece al ICMAB-CSIC.

Los modos de trabajo en los que se empleó la técnica de AFM a lo largo de esta tesis fueron los siguientes:

Modo topográfico de no contacto

Se escogió este modo de trabajo por ser uno de los mejores a la hora de caracterizar la morfología de la superficie. Se utilizó la amplitud de oscilación como canal de retroalimentación, de manera que el AFM compara y corrige (si es necesario) en cada punto de muestreo, la distancia entre la punta y la muestra con la finalidad de mantener constante la amplitud de oscilación fijada. El por qué de la ventaja de este modo de trabajo se debe a que la punta no entra en contacto con la superficie de la muestra y, por tanto, se minimiza la posibilidad de que, durante el barrido, la punta cambie la forma ó recoja alguna partícula adherida a la superficie de la muestra. Debido a que en el modo de no contacto se cumple que, para una misma frecuencia de barrido, mientras mayor sea la frecuencia de resonancia mejor será la resolución espacial de la imagen, entonces se escogió el modelo de punta con la mayor

frecuencia de resonancia (300-340 kHz) de la marca NanoSensor (constante elástica de ~ 48 N/m).

Modo de sensibilidad de corriente (CS-AFM)

Con este modo de trabajo se puede caracterizar e incluso cambiar, como en el caso de aquellos experimentos de cambio de resistencia (véase el capítulo X), las propiedades de conducción electrónica de las muestras. Para cerrar el circuito eléctrico y poder realizar las medidas el montaje experimental deben cumplirse siguientes tres requisitos: el primero es que debe utilizarse una punta de AFM conductora, el segundo es que la muestra debe estar eléctricamente conectada y, el tercero, es que para hacer la medida la punta debe estar en contacto físico con la muestra

Para las muestras que utilizaremos en esta tesis, las cuales están formadas de algún material conductor sobre un sustrato (o alguna otra capa) aislante, se debieron diseñar y construir soportes que permitieran realizar la conexión eléctrica sobre la muestra

Las medidas de CS-AFM se hicieron aplicando sobre la muestra una fuerza de entre 400 y 1200 nN y el parámetro de retroalimentación usado en los mapas de corriente fue el valor de la fuerza normal, de manera que la fuerza aplicada por la punta sobre la superficie se mantuvo constante durante todo el barrido. Para realizar el modo de CS-AFM se seleccionaron unas puntas que, debido a su constante elástica (~ 48 N/m), también pueden ser utilizadas bajo el modo de no contacto. La escogencia de este modelo de punta se ve justificada por el hecho de que en algunos experimentos combinan el uso del modo de CS-AFM y el modo de imagen del potencial de superficie, del cual se hablará en el próximo párrafo. En cuanto al tipo de recubrimiento que llevan consigo todas las puntas conductoras, funcionaron igual de bien las recubiertas de Pt/Ir que las recubiertas con diamante dopado con Boro

Modo para obtener imagen del potencial de superficie (SP)

La imagen adquirida en el modo de potencial de superficie representa el voltaje efectivo de la superficie de la muestra, el cual se extrae del voltaje de compensación que debe aplicarse a la punta del AFM para minimizar la fuerza electrostática entre la punta y la muestra. Para minimizar la influencia de la interacción de van der Waals de la señal del potencial de superficie se utilizó el método de dos pasadas en cada una de las líneas del barrido: la primera pasada se hace en el modo topográfico de no contacto con la finalidad de almacenar el perfil topográfico de la muestra mientras que, el potencial de superficie se mide en la segunda pasada, donde el barrido se hace reproduciendo el perfil topográfico almacenado pero con separación mayor entre la punta y la muestra (generalmente entre 5 y 20 nm). Gracias a que en la segunda pasada la punta viaja a una misma distancia de la superficie durante todo el barrido se consigue una mayor relación señal ruido de la señal de potencial de superficie. Es importante señalar que durante la segunda pasada se suprime la señal alterna que, durante la primera pasada, generaba la vibración de la punta pero al mismo tiempo, también sobre la punta, se activa una señal oscilatoria de voltaje con la siguiente forma:

$$V_{ac} \text{ Sen}(\omega t) \quad (\text{A.6})$$

Esta nueva señal puede generar un movimiento oscilatorio de frecuencia ω sobre la punta si, en ese punto, entre la superficie y la punta existe una diferencia de potencial DC. Esto se debe a que la fuerza eléctrica que sufre la punta debido al potencial de superficie viene expresada por la siguiente relación:

$$F = \left(\frac{dC}{dz}\right) \Delta V_{dc} V_{ac} \text{ Sen}(\omega t) \quad (\text{A.7})$$

Donde (dC/dz) es la derivada de la capacitancia entre la punta y la muestra en la dirección vertical y ΔV_{dc} es la diferencia de potencial DC entre la punta y la muestras ($V_{punta} - V$

muestra). De manera que midiendo la amplitud de oscilación de la punta se puede extraer el potencial de superficie de cada punto de medición. En la práctica, el valor efectivo del potencial de superficie en cada punto se busca utilizando el siguiente procedimiento: se hace un barrido de voltajes DC sobre la punta hasta encontrar el valor que elimina la fuerza oscilatoria sobre la punta. Por tanto, a partir de la ecuación A.X se deduce el potencial de superficie a partir del potencial DC requerido para que la fuerza eléctrica entre punta y muestra sea cero.

Modo para obtener imagen de las fuerzas magnéticas (MFM)

Al igual que la interacción de carácter eléctrico con la que se mide el potencial de superficie, la interacción de carácter magnético entre la punta y la muestra es de largo alcance si se compara con la interacción de van der Waals. Por tanto, para medir el magnetismo en la superficie de la muestra se utilizó una variante de la estrategia de dos pasada que se utiliza para medir el potencial de superficie y, cuya explicación, puede verse en la descripción de éste modo de trabajo. La primera pasada de esta versión se realiza de la misma manera que en el caso en que se mide el potencial de superficie, sin embargo, después de aumentar la distancia entre la punta y la superficie (unos 30nm) se mantiene la oscilación sobre la punta. Debido a que en esta oportunidad se utiliza una punta imantada, la interacción magnética entre la punta y la muestra en cada punto de medición se refleja en un cambio de las condiciones de resonancia libre de la punta (amplitud, fase y frecuencia).

Para que las puntas puedan ser imantadas deben estar recubiertas de un material magnético. En todas las oportunidades en que se empleó el modo de MFM se utilizaron las puntas comerciales de silicio cubiertas con Co/Cr y de una constante elástica de 3 N/m de la marca Nanoworld. Antes de cada experimento se acercó un imán a la punta de AFM para magnetizarla y, la dirección de magnetización seleccionada fue la que está a lo largo de la punta, es decir, perpendicular a la superficie de la muestra.

El parámetro de retroalimentación que fue usado en todos los experimentos donde se emplea el modo MFM fue el de la frecuencia y la señal utilizada para medir el carácter magnético de la muestra fue la fase. Cuando la punta se encuentra encima de una zona magnética el gradiente vertical de la interacción magnética genera un cambio en la frecuencia libre de resonancia que, a su vez, se traduce en una diferencia de fase entre la señal eléctrica enviada para forzar la vibración de la punta y la respuesta oscilatoria de ésta. De esta manera la señal de diferencia de fase puede ser utilizada para mostrar el gradiente de la fuerza magnética de una superficie. El carácter magnético de una muestra también puede ser medido utilizando los cambios que se generan en la señal de amplitud libre de la punta, sin embargo, no se escogió esta modalidad porque la señal resultante ofrece una peor relación señal ruido y es más susceptible a la presencia de artefactos.

A.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión resultó ser una técnica de gran utilidad a lo largo de esta tesis, tanto para conocer de primera mano la calidad de las nanopartículas destinadas al autoensamblaje así como también, para medir el espesor y la calidad de las heteroestructuras crecidas por pulverización catódica.

Las micrografías de TEM que se presentan en esta tesis fueron realizadas en dos instrumentos:

El Jeol 2010F de los servicios científico técnicos de la UB, capaz de trabajar con un voltaje de aceleración de 200 kV, se usó para recoger las micrografías de alta resolución y, el equipo Jeol 1210 disponible en el ICMAB-CSIC, el cual fue operado con un voltaje de aceleración de 100 kV, se usó para las micrografías de baja resolución.

A.5.3 Microscopia electrónica de barrido/análisis químico (SEM/EDAX)

El nuevo microscopio de barrido adquirido por el ICAMB-CSIC se convirtió en una herramienta enormemente útil desde que entró en funcionamiento. En esta tesis se explotó no sólo su capacidad para tomar imágenes de gran resolución espacial, sino que en unos casos también se explotó su capacidad para hacer un análisis químico de las muestras mientras que, en otros casos, se utilizó para realizar la litografía con haz de electrones. De hecho, su capacidad para realizar litografía con haz de electrones se explotó de tal manera que tres de los capítulos de esta tesis incorporan esta técnica.

El nombre comercial del equipo utilizado es 200FEI de la marca Quanta, véase la figura A.4. El gran responsable de que este equipo pueda realizar imágenes de gran resolución espacial (puede alcanzar una resolución lateral de 1nm) es su fuente de emisión por campo.



Figura A.4: Fotografía del SEM/EDAX empleado para la caracterización de las muestras.

A.5.4 Microscopía de los electrones emitidos por fotoexcitación (PEEM)

En esencia, un microscopio de electrones emitidos por fotoexcitación es muy similar a un microscopio óptico de luz en el sentido que utiliza una serie de lentes y aperturas para mostrar una imagen magnificada de una muestra. La diferencia entre ambos microscopios radica en la óptica dentro del PEEM está diseñada para operar con electrones en vez de fotones. En el PEEM, los electrones con los que se forma la imagen provienen de los múltiples mecanismos de desexcitación que se desencadenan después de la fotoexcitación de un material (generalmente se utiliza una fuente de luz ultra-violetas o un haz de rayos X).

Similarmente a como se hace en los microscopios que usan la óptica convencional, en el PEEM también se acerca mucho la lente objetivo (generalmente a 2 ó 3 milímetros de la muestra) con la finalidad de obtener una buena resolución espacial, (la máxima resolución espacial de este instrumento es de 20nm). El incremento de resolución espacial que se obtiene con esta configuración también disminuye el espacio por donde se puede iluminar la muestra, por lo cual, el ángulo de incidencia con respecto al plano de la muestra se ve limitado a unos pocos grados (entre 15 y 25°). A su vez, el bajo ángulo del haz incidente hace que disminuya el número de electrones despedidos en la dirección normal de la muestra, que es precisamente donde se encuentra el camino óptico del PEEM. Para contrarrestar esta disminución en el número de electrones se atraen los electrones que abandonan la muestra aplicando una diferencia de potencial entre la entrada del PEEM y la muestra. En nuestros experimentos usamos una diferencia de potencial de 10kV.

Con lo dicho hasta ahora el PEEM se presenta como una técnica inferior cuando se compara con otras técnicas de microscopía como el SEM ó el TEM, sin embargo, el enorme potencial del PEEM aflora cuando se desea estudiar el magnetismo de una muestra. En la actualidad, muchas de las muestras magnéticas que se desean caracterizar están formadas por una pila de capas magnéticas y no magnéticas. Por lo general, el elemento químico responsable del magnetismo en cada una de las capas magnéticas es diferente y, parte de la caracterización magnética consiste en conocer el estado magnético de cada una de las capas

de la pila. Es aquí donde la técnica del PEEM se vuelve superior que las otras técnicas de microscopía ya que, el uso de una fuente de luz monocromática (como por ejemplo la proveniente de un sincrotrón), permite seleccionar el elemento a estudiar y, todo ello, con una gran resolución lateral, (la máxima resolución lateral para la identificación de elementos químicos es de unos 50nm). De hecho, cuando se usa en combinación con una fuente de luz monocromática, la técnica de PEEM resulta tan poderosa que sólo existe otra técnica capaz de ofrecer al mismo tiempo una selectividad del elemento químico junto con una buena resolución espacial: se trata de la microscopía de transmisión con luz monocromática (XTM) [4].

Otra circunstancia en la que la técnica de PEEM resulta superior, cuando se compara con el resto de técnicas utilizadas para obtener imágenes del carácter magnético de la superficie, se produce cuando las zonas de interés son pequeñas (dimensiones menores que 1 μm) o se encuentran adyacentes entre sí. La técnica de microscopía que utiliza el efecto Kerr tiene peor resolución lateral que el PEEM (alrededor de 0.5 μm) porque utiliza luz que pertenece al rango visible.

Por tanto, debido a que uno de los objetivos de esta tesis es avanzar en la comprensión del fenómeno de interruptor de corriente sobre las capas de LSMO/STO y a que, las dimensiones de las zonas donde la resistencia fue modificada son de menos de 2 μm , se decidió utilizar la técnica de PEEM para realizar la caracterización magnética de este tipo de muestras.

Todas las medidas de esta tesis donde se usó el PEEM se realizaron con un haz de luz monocromática proveniente de un sincrotrón. Las medidas fueron realizadas con la ayuda del Dr. Sergio Valencia en el PEEM de la línea UE49_PGM del sincrotrón de Berlín (BESSY).

El PEEM se utilizó en esta tesis para la caracterización magnética de los diferentes estados presentes (alta y baja resistencia) en el fenómeno de interruptor de resistencia en capas de LSMO/STO. Debido a que el elemento químico responsable del magnetismo en nuestras muestras es el manganeso, el rango de energías utilizado se encuentra alrededor del borde de absorción de este elemento. Las líneas escogidas para formar el contraste en las imágenes de PEEM fueron las $L_{2,3}$ del manganeso.

La versatilidad que posee un sincrotrón para generar haces con diferentes polarizaciones y valores de energía ha dado lugar a diversos modos de trabajo con el PEEM. A continuación se describen los modos de trabajo utilizados en esta tesis y la información magnética que se extrae con cada uno de ellos:

Espectroscopia local de absorción de rayos X

Con este modo de trabajo se uso para conocer la valencia del manganeso tanto en las zonas de baja resistencia como en las zonas de alta resistencia. Para formar el espectro de absorción del elemento en cuestión, se tomaron imágenes con el PEEM a medida que se cambia la energía de haz incidente alrededor del valor del borde de absorción de las líneas $L_{2,3}$ del manganeso. Debido a que el rendimiento de electrones despedidos de la muestra depende de la energía del haz incidente, se puede construir el espectro de absorción de una región de la muestra a partir del brillo de dicha región en función de la energía incidente.

Dicroísmo circular magnético con rayos X (XMCD)

Con este modo de trabajo se obtuvieron imágenes de los dominios magnéticos en la superficie de una muestra. Debido a que los dominios con diferentes direcciones de magnetización tienen diferente probabilidad de absorber energía cuando son excitados con una luz polarizada circularmente, entonces la cantidad de electrones que emergen de la superficie también depende de la dirección de la magnetización. De esta manera se puede usar

el contraste de la imagen obtenida con PEEM para observar la configuración de dominios magnéticos en la superficie. Para obtener las imágenes de MXCD siempre se fija la energía del haz en el borde de absorción de la línea con mayor rendimiento, en este caso la L_3 del manganeso.

A.6 Caracterización magnética y de transporte electrónico

A.6.1 Conteo de todos los electrones emitidos por fotoexcitación (TEY)

Esta es una técnica que se asemeja a la del PEEM en el sentido de que también es una técnica de superficie y que, cuando la fuente de fotoexcitación es monocromática (como la luz proveniente de un sincrotrón), puede medir el espectro de absorción de un elemento químico en concreto. La mayor diferencia entre las técnicas de TEY y la de PEEM es que la primera no es una técnica de microscopía y, por tanto, no es capaz de identificar de qué parte de la muestra proviene la señal medida. La técnica de TEY recoge todos los electrones que emanan de la superficie de una muestra y que son producto de la fotoexcitación. Para recoger los electrones se realiza una conexión eléctrica entre un contador de electrones y la muestra. De manera que el espectro alrededor del borde de absorción de un elemento puede ser construido con el conteo de electrones en función de la energía de la luz incidente.

En el caso específico de las muestras magnéticas, el carácter magnético de la superficie de una muestra puede ser evaluado a partir del análisis del espectro (alrededor del borde de absorción) del elemento químico responsable del magnetismo. Esto se debe a que la forma del espectro depende de la proporción entre los distintos estados de valencia del elemento químico evaluado.

Aunque el TEY es una técnica de superficie, ésta también puede utilizarse para estudiar un material que se encuentra recubierto por otro, siempre y cuando se cumplan las dos condiciones siguientes: la primera es que el elemento químico seleccionado no se encuentre presente en el recubrimiento y, la segunda es que el recubrimiento sea delgado (generalmente menor que 4 nm). Debido a que las muestras usadas en esta tesis para estudiar los efectos de la composición de la barrera aislante sobre el comportamiento de la unión túnel cumplen ambos requisitos, entonces se usó la técnica de TEY para estudiar las propiedades magnéticas del LSMO en la intercara con la barrera túnel. Los resultados de la técnica de TEY, junto con la medida directa del espesor de las barreras realizada con TEM, fueron fundamentales para interpretar las curvas del transporte electrónico de las uniones túnel construidas y, cuyos resultados, se encuentran en el capítulo X.

Debido a que el responsable del comportamiento magnético de la capa de LSMO es el manganeso y a que, el borde de absorción con mayor conteo de electrones es la L_3 , se escogió la energía de este borde de absorción para recoger el espectro.

Todas las medidas de esta tesis donde se usó el PEEM se realizaron con un haz de luz monocromática proveniente de un sincrotrón. Las medidas fueron realizadas con la ayuda del Dr. Sergio Valencia en el PEEM de la línea UE46_PGM_1 del sincrotrón de Berlín (BESSY).

A.6.2 Magnetómetro con bobinas superconductoras (SQUID)

Las medidas de magnetometría que se encuentran a lo largo de esta tesis fueron realizadas con un “sistema de medición para propiedades magnéticas” basado en el uso de una fuente AC y un magnetómetro que funciona con la tecnología SQUID (SQUID son las siglas usadas para referirse a cualquier aparato que mide el efecto de interferencia entre anillos superconductores). El sistema de medición para propiedades magnéticas utilizado es el

modelo MPMS-XL de la compañía Quantum Design y se encuentra en el ICMA-B-CSIC, véase la figura A.5.



Figura A.5: Fotografía del magnetómetro tipo SQUID empleado

El magnetómetro utilizado está concebido para ser capaz de realizar distintos tipos de medidas de carácter magnético, sin embargo, en esta tesis sólo lo utilizaremos con los siguientes fines:

- Para medir el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Medida que se encuentran en el capítulo X de esta tesis y que forma parte de la caracterización magnética de las nanopartículas de cobalto.
- Para medir el comportamiento de la magnetización en función de la temperatura. Medidas que se encuentran en el capítulo X de esta tesis y que sirvieron para extraer los valores de la temperatura de Curie y el de la magnetización de saturación de las capas finas de LSMO/STO.

A.6.3 Sistema de medición de propiedades físicas (PPMS)

Para investigar las características del transporte de electrones de las nanoestructuras de LSMO/STO se midió el comportamiento de la resistencia frente a diversos parámetros como: la temperatura, el campo magnético o la corriente aplicada. Para evaluar el comportamiento de la resistencia se calculó su valor en cada instante dividiendo la diferencia de potencial de los terminales de la muestra entre el valor de la corriente que circula a través de ella. Dependiendo del experimento se utilizó la configuración de medida con dos o cuatro puntas y, dependiendo del parámetro frente al cual se midió la resistencia, se utilizó uno de los siguientes instrumentos:

- Un multímetro para medir la resistencia a temperatura ambiente y en ausencia de campo magnético.
- Un “sistema de medición de propiedades físicas” (PPMS) para aquellas medidas con campo aplicado y/o a temperaturas distintas de la ambiente.

El multímetro utilizado para recoger la resistencia a temperatura ambiente y en ausencia de campo magnético fue el modelo 2400 de la marca Keithley. Éste instrumento resultó ideal para nuestros propósitos porque una de las tareas para la que fue concebido es precisamente para medir el valor de la resistencia. Una de las opciones que vienen incorporadas de fábrica en este multímetro, y que utilizamos con frecuencia en esta tesis, permite programar la medición de los valores de voltaje durante un barrido en corriente. El uso de esta opción permitió trazar fácilmente el comportamiento de la resistencia en función de la corriente aplicada. Todas las medidas realizadas con este instrumento se hicieron en modo de corriente directa y, a menos que se diga lo contrario, todas las medidas de las cuales se extrajo el valor de la resistencia se hicieron aplicando un valor de corriente a través de la muestra y midiendo la diferencia de potencial entre sus terminales. Para la conexión eléctrica entre los terminales del multímetro y los de la muestra se utilizó una estación de puntas. La estación de puntas consiste en un conjunto de cables que por un extremo están conectados al

instrumento de medida y, por el otro extremo, terminan en puntas metálicas con las cuales se hace presión sobre los terminales de la muestra.

Para recoger el comportamiento de la resistencia en presencia de campo aplicado y/o temperatura distinta de la ambiental se utilizó un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) de la marca Quantum Design que se encuentra en el ICAMB-CSIC, véase la figura A.X. Además de un controlador de temperatura y campo magnético de gran precisión, este instrumento incorpora su propia fuente de corriente y medidor de diferencia de potencial con capacidad para medir hasta tres muestras de manera secuencial. Adicionalmente, entre sus posibilidades se encuentra la de ejecutar secuencias de medida previamente programadas. Ésta última capacidad resultó de gran utilidad para recoger el comportamiento de la resistencia de nuestras muestras en función de la temperatura.



Figura A.6: Fotografía del PPMS empleado

Todas las medidas realizadas con el PPMS de las que se extrajo el valor de la resistencia se hicieron aplicando un valor de corriente a través de la muestra y midiendo la diferencia de potencial entre sus terminales. Dependiendo de las características de la medida y de la muestra, la fuente de corriente utilizada fue una de tipo DC o AC. En aquellos experimentos donde las características de la medida y de la muestra permitían el uso de cualquiera de las dos fuentes, se prefirió el uso de la AC debido a que ésta posee una mayor sensibilidad de medición. La razón por la que la fuente AC tiene mayor sensibilidad de medición que la DC radica en que la corriente aplicada presenta una frecuencia de onda y, por tanto, pueden emplearse filtros de señal para remover las distorsiones presentes en la señal de voltaje medida. El empleo de filtros es un recurso válido para mejorar la sensibilidad de medida en este caso porque generalmente, la forma y la frecuencia de la señal que se mide (la diferencia de potencial) se asemejan a la forma y la frecuencia de la señal introducida (la corriente). Las distorsiones que pueden removerse con el empleo de filtros son las siguientes: el ruido que se produce a determinadas frecuencia (ya que podemos seleccionar un valor de frecuencia entre 1Hz y 1kHz), cualquier desfase de voltaje DC entre la fuente y el instrumento de medida y, cualquier error proveniente de la falta de sincronización temporal entre la fuente y el instrumento de medición.

El PPMS utilizado está concebido para ser capaz de realizar distintos tipos de medidas para caracterizar el transporte de electrones, sin embargo, en esta tesis sólo lo utilizaremos con los siguientes fines:

- Medir la resistencia de la muestras en función de la temperatura a un valor fijo de corriente aplicada. Esta medida puede estar hecha en ausencia o en presencia de campo magnético.
- Medir la magnetoresistencia de la muestra, es decir, medir la resistencia en función del campo magnético aplicado a una temperatura fija.
- Medir el cambio de la resistencia de la muestra en función de la corriente aplicada. Esta medida se hizo a valores fijos de temperatura y el campo magnético.

Es importante mencionar que las medidas con el PPMS se realizan con la muestra dentro de un criostato. Un soporte que se acopla con los terminales eléctricos dentro del criostato sirve de intermediario para establecer las conexiones eléctricas entre el PPMS y la muestra, por lo cual, para realizar las medidas con el PPMS se debieron conectar eléctricamente los terminales del soporte intermediario con los de la muestra. Dependiendo de las características del experimento, en esta tesis se utilizaron dos tipos de soporte: los del tipo estándar y los del tipo rotatorio, véase la figura A.7.

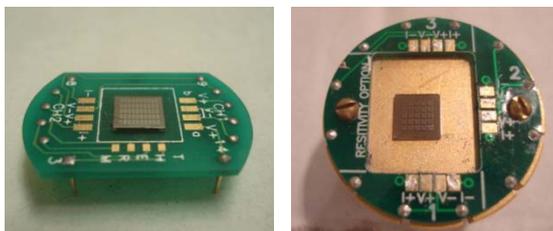


Figura A.7: Fotografía de dos soportes portamuestras del PPMS

En los primeros experimentos donde se combinó la técnica de AFM y la de PPMS resultó difícil emplear la técnica de AFM con la muestra fijada al soporte del PPMS. Ésta dificultad se presentó con los dos tipos de soportes disponibles y se solventó introduciendo una plataforma de conexiones que permitió utilizar un mismo portamuestras tanto para el AFM como para el PPMS, véase la figura A.8.

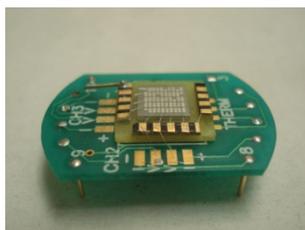


Figura A.8: Fotografía del portamuestras modificado con la finalidad de que pudiese ser empleado tanto por el AFM como por el PPMS.

Las conexiones eléctricas entre los terminales de las muestras y los soportes para ser empleado en el PPMS se hicieron a través de un hilo de aluminio (20 μm de diámetro) y, dependiendo del experimento, para realizar los contactos eléctricos en los terminales se utilizó la pintura de plata o un instrumento que realiza microcontactos con ultrasonido (véase la sección A.X.X).

A.7 Técnicas de litografía

A.7.1 Litografía óptica

Éste tipo de litografía se denomina óptica porque utiliza una fuente de luz ultravioleta para conseguir que un patrón se transfiera a la superficie de las muestras. En esta tesis se empleó el instrumento modelo MicroWriter de la compañía LOT-Oriel para llevar a cabo la técnica de litografía óptica.

La litografía óptica es la técnica de litografía más utilizada para aplicaciones tecnológicas alrededor del mundo debido a que fue la primera con la que se consiguieron resultados reproducibles y de buena calidad. Adicionalmente, los bajos costes y altos rendimientos que se consiguen con ésta técnica la han convertido en la más usada tanto a nivel industrial como a nivel de investigación y desarrollo.

A lo largo de esta tesis se utilizó la litografía óptica para aquellos trabajos de litografía en los que la fidelidad entre el motivo y el diseño no era crucial o, en otras palabras, cuando el patrón a litografiar no contenía algún motivo de dimensiones pequeñas (menores que $2\ \mu\text{m}$). La falta de resolución lateral de la litografía óptica se ve compensada por la rapidez con que se consigue la etapa de exposición, si se compara con las demás técnicas de litografía.

En realidad, la fotolitografía es un proceso compuesto por diversos pasos. En esencia, todos los procesos de litografía contienen los siguientes pasos esenciales:

- Se cubre toda la superficie de la muestra con resina fotosensible a la luz ultravioleta. Para que el recubrimiento sea homogéneo se utiliza un equipo de centrifugado.
- Se realiza el curado de la resina fotosensible utilizando una fuente de calor.
- Únicamente se exponen, ante la luz ultravioleta, aquellas zonas de la resina que corresponden con el motivo diseñado.
- Se baña la muestra con un líquido revelador para que se disuelva la resina que no pertenece al motivo diseñado en la máscara.

El equipo de centrifugado utilizado en esta tesis es el modelo 6000Pro de la marca "Suministro de Materiales y Asistencia", véase la figura A.9. Las especificaciones de este instrumento pueden verse en la sección A.2.1, ya que en los experimentos para promover el autoensamblaje de nanopartículas se utilizó otro instrumento del mismo modelo.



Figura A.9: Fotografía del spinner y la placa calefactora empleadas para el recubrimiento y cocido del PMMA y la fotoresina

Para realizar el curado de la resina depositada sobre la muestra se utilizó una placa calefactora programable. Ésta viene equipada con un termostato y un regulador que ajusta la potencia eléctrica aplicada para que la temperatura en placa calefactora se mantenga en el valor fijado, véase la figura A.X.

En esta tesis, en todos los procesos donde se empleó la técnica de la litografía óptica se utilizaron los mismos valores para los parámetros de las etapas de centrifugado y curado de resina. Los valores escogidos son aquellos con los que el fabricante de la resina ha conseguido la mejor uniformidad del recubrimiento y la mejor resolución lateral durante un proceso de litografía (4500 rpm por 60s). Tal como quedó demostrado en el capítulo dedicado a las técnicas de litografía (capítulo 4 de esta tesis), con el tipo de resina escogido y las condiciones de recubrimiento y curado seleccionadas, siempre se consiguió formar una capa homogénea de resina en cada una de las muestras donde se empleó la litografía óptica.

La resina seleccionada para cubrir las muestras fue la S1800 de la marca Shipley. Una de las razones por la que fue escogida es por la gran mojabilidad que ofrece sobre distintos tipos de superficie y, esto resulta fundamental en nuestro caso, ya que realizamos la litografía óptica sobre materiales poco convencionales y de composiciones muy diversas. Otra de las razones de su empleo aquí es porque responde muy bien ante un amplio rango de longitudes de onda

con que se irradia (350-450 nm) y, por tanto, se puede emplear la misma resina tanto para las exposiciones con ambos instrumentos de exposición.

El instrumento utilizado para la exposición fue el modelo MicroWriter de la compañía LOT-Oriel Group que se encuentra en la sala blanca del ICMAB-CSIC, véase la figura A.10. Gracias a que la insolación del motivo se realiza mediante múltiples barridos de un diminuto láser, este segundo instrumento resulta ideal para los trabajos de investigación, donde por lo general, los diseños cambian constantemente. Éste instrumento está equipado con distintos láseres que ofrecen distintos valores de máxima resolución, todos ellos con una frecuencia de 405 nm de longitud de onda: posee tres láseres que pueden desplazarse hasta cualquier superficie de la muestra que ofrecen una resolución lateral de 5, 1 y 0.6 μm , respectivamente. Adicionalmente, también posee quince láseres con una resolución máxima de 5 μm que pueden trabajar simultáneamente para aumentar la velocidad de área irradiada hasta los 375 $\text{mm}^2/\text{minuto}$. Debido a que las áreas de los sustratos irradiados en esta tesis no superan los $1 \times 1 \text{ cm}^2$, el tiempo requerido para realizar los trabajos con un solo láser no supera los 40 minutos y, por tanto, se decidió emplear un único láser para todas las exposiciones. El diseño del patrón se realiza en un ordenador con ayuda de una aplicación de tipo gráfica y, posteriormente, se carga en la aplicación del instrumento que se encarga de transferir el diseño sobre la muestra mediante el barrido del láser.

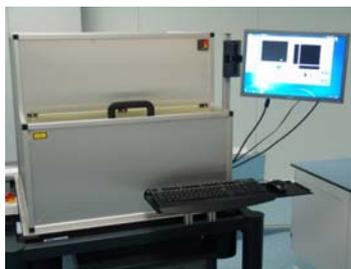


Figura A.10: Fotografía del MicroWriter de la compañía LOT-Oriel Group

Después de la etapa de exposición se realizó el revelado con el tipo de líquido que recomienda el fabricante de la resina fotosensible. Todas las etapas de revelado donde se empleó la técnica de litografía óptica fueron hechos sumergiendo la muestra dentro del líquido revelador. El líquido revelador utilizado es el Microproposit MF-319 de la marca Shipley. El tiempo que permaneció la muestra dentro del revelador dependió del diseño: en aquellos diseños donde la separación mínima entre motivos es más pequeña que 50 μm , el baño duró el tiempo recomendado por el fabricante de la resina (45 s), mientras que, en los demás casos se empleó el triple del tiempo recomendado (135 s). La decisión de aumentar el tiempo de revelado más allá del recomendado por el fabricante, se hizo con la finalidad de dejar la superficie de las zonas reveladas libre de residuos de resina, véase la sección 8.5 de esta tesis para conocer más acerca de los procedimientos para la limpieza de residuos de fotoresina y PMMA.

A.7.2 Litografía con haz de electrones

La metodología que emplea la técnica de litografía con electrones para crear un grabado sobre una superficie es la misma que se utiliza en la litografía óptica, la cual se encuentra descrita dentro de este anexo en la sección A.7.2. La diferencia entre ambas reside en la fuente que origina la reacción sobre la resina porque, mientras en la litografía óptica se utiliza una fuente de luz ultravioleta en la litografía con electrones se utiliza un haz de electrones. En consecuencia, para que se pueda grabar el patrón sobre la muestra, cuando se usa la litografía de electrones se utiliza un tipo de resina que, en vez de ser sensible a la luz, es sensible al impacto de los electrones.

Debido a que, en general, el área del haz de electrones es diminuta (entre 1 y 100nm), para realizar el grabado de motivos se requiere barrer con el haz sobre la superficie de la muestra. Gracias a que el área del haz de electrones es menor que el área del más pequeño de los haces de luz ultravioleta disponibles, la litografía con haz de electrones proporciona una mejor resolución lateral que la litografía óptica. Es por ello que en esta tesis se escogió la litografía con electrones para hacer aquellos grabados donde estaban presentes motivos pequeños (menores que 2 μm).

Las etapas de centrifugado y curado de la resina sensible a los electrones se hicieron con los mismo equipos empleados en el caso de la litografía óptica, sin embargo, en ambas etapas se utilizaron valores diferentes de los usados para el caso de la litografía óptica. En esta oportunidad se seleccionaron aquellos valores con los que el fabricante, de este otro tipo de resina, ha conseguido la máxima resolución lateral durante un proceso de litografía. En esta tesis, en todos los procesos donde se empleó la técnica de la de litografía con electrones se utilizaron los mismos valores para los parámetros de las etapas de centrifugado y curado de resina. Tal como quedó demostrado en el capítulo dedicado a las técnicas de litografía (capítulo X de esta tesis), con el tipo de resina escogido y las condiciones de recubrimiento y curado seleccionadas, siempre se consiguió formar una capa homogénea de resina en cada una de las muestras donde se empleó la litografía con electrones.

El instrumento utilizado para planificar y ejecutar el barrido de electrones durante la etapa de exposición fue modelo Elphy Plus de la marca Raith [5]. Éste instrumento está diseñado para organizar la ejecución de los barridos de manera que sobre la muestra sólo se expongan aquellas zonas que corresponden con el diseño del motivo y, adicionalmente, también controla que la dosis empleada sobre cada motivo sea la seleccionada. La ejecución del barrido se realiza al desviar el haz de electrones mediante la aplicación de una diferencia de potencial sobre las lentes de la columna óptica para electrones. La columna óptica utilizada en todos los procesos de litografía con electrones de esta tesis fue la del SEM modelo 200FEI de la marca Quanta, del cual ya se habló dentro de éste mismo anexo en la sección A.5.3.

Al igual que aquel instrumento utilizado para la litografía óptica en que la exposición se realiza mediante el barrido de un láser de luz ultravioleta, la técnica de litografía con electrones otorga flexibilidad al proceso investigación gracias a que el diseño de los motivos puede cambiarse fácilmente.

A.7.3 Decapado reactivo por iones (RIE)

Aunque, estrictamente hablando, el término REI es una técnica de decapado, éste también se emplea para referirse a un instrumento que, en términos generales, es capaz de realizar un RIE pero también puede realizar otras técnicas de decapado como, por ejemplo: el decapado físico con iones. De hecho, en esta tesis se empleará el instrumento REI únicamente en la configuración que corresponde con la técnica de decapado físico con iones.

En esencia, el decapado físico con iones consiste en crear un plasma de gas inerte sobre la superficie de la muestra y, durante ese tiempo, crear una diferencia de potencial entre el plasma y la muestra para que los iones impacten la superficie de la muestra y, en consecuencia, erosionen su superficie.

En general, un instrumento RIE tiene una configuración de placas paralelas para que el decapado de las muestras se produzca de manera homogénea. La fuente que utiliza el instrumento para generar el plasma es de radiofrecuencia (13.56 MHz), lo cual constituye una ventaja porque, el plasma generado de esta manera crea automáticamente una diferencia de potencial eléctrico efectivo entre ambas placas. La diferencia de potencial que se crea entre las placas debido a su propio funcionamiento se utiliza para acelerar los iones hacia una de las placas, sobre la cual se coloca la muestra a decapar. Cada uno de los iones al chocar con la

muestra erosiona su superficie y así, la contribución de múltiples choques consiguen decapar la muestra a medida que avanza el tiempo.

Debido a que la configuración del plasma es de placas paralelas, las líneas de campo eléctrico viajan paralelamente de una placa a la otra y, por tanto, los iones viajarán preferentemente a lo largo de esa dirección en el momento que impacten la muestra. En consecuencia, el decapado de la superficie de la muestra se realiza de manera privilegiada a lo largo de la dirección que va desde una placa a la otra. Por tanto, desde el punto de vista de la homogeneidad del proceso de erosión de la superficie, la técnica de decapado físico con iones es una técnica direccional.



Figura A.11: Fotografía del RIE.

El instrumento utilizado fue modelo 80 Plus de la marca Oxford Instruments que se encuentra en el Laboratori d'Àmbient controlat de la UAB, véase la imagen A.11. Éste instrumento posee un sistema de vacío capaz de alcanzar de 30 a 200 mTorr dentro de la cámara y también posee cuatro válvulas automáticas para la admisión de los siguientes gases: N_2 , O_2 , SF_6 y Ar. Gracias al sistema de refrigeración que posee el instrumento, la temperatura en la muestra durante el proceso de decapado no supera los 65 °C. Todos los procesos de decapado que se encuentran en esta tesis en los que se utilizó la técnica del RIE se hicieron con una misma mezcla de gases (20% O_2 y 80% Ar).

Para conocer la velocidad con la que el instrumento decapa el platino se realizaron pruebas con distintos tiempos de decapado sobre muestras con una capa de platino. La pendiente de la curva de espesor del decapado en función del tiempo de ataque nos dio el valor de la velocidad de decapado. Los resultados de estas pruebas pueden observarse en la sección 4.4.1 de ésta tesis.

A.7.4 Decapado por vía húmeda

También llamado decapado químico, es una técnica que se empleó para realizar la nanoestructuración sobre capas finas de LSMO/STO. El nombre de la técnica proviene de que el decapado de la superficie de la muestra se consigue al exponerla a una solución. El decapado de la muestra se produce porque la solución disuelve el material del que está compuesta, por tanto, la composición química de la solución depende del material a decapar. Por tanto, aquellas zonas de la superficie de la muestra que están cubiertas por un material que no reacciona químicamente con la solución no serán decapadas. Ésta estrategia se utilizó en esta tesis para conseguir nanoestructuras a partir de una capa de LSMO/STO.

Para conseguir la nanoestructuración del LSMO se utilizó la técnica del decapado húmedo en combinación con alguna de las técnicas de litografía que emplea resinas sensibles. De manera que las zonas de la muestra que fueron decapadas son aquellas zonas que quedaron sin resina después del proceso de revelado.

Si se compara con las técnicas de decapado de tipo físico, el decapado químico es mucho mejor por las siguientes razones: las zonas no expuestas de la muestra no son afectadas durante el proceso de decapado, no se generan residuos durante el proceso y, el rendimiento es mayor porque se decapa la misma cantidad de material en menos tiempo. Por otra parte, no siempre el método de decapado químico es el más adecuado, con lo cual, ambas técnicas resultan complementarias. Por ejemplo, en el caso específico del platino, la técnica de decapado químico no es la mejor debido a la poca reactividad química del material, sin embargo, ésta resulta ideal en aquellos casos en los que el material a decapar es un óxido, como por ejemplo las manganitas.

La solución escogida para disolver el LSMO fue una solución acuosa de ácido sulfúrico y, la manera de prepararla fue la siguiente:

- Primero se preparó una solución de ácido sulfúrico (99.9%) en peróxido de hidrógeno (disuelto en agua al 30% en peso) al 1% V/V.
- El decapado se realizó con la solución del paso anterior disuelta en agua desionizada al 0.1% V/V.

El decapado húmedo pertenece al grupo de técnicas isotrópicas o no direccionales debido a que la solución reacciona con la misma velocidad hacia todas las direcciones. Es por ello que resulta inevitable que una parte del LSMO que se encuentra protegido por la resina, pero adyacente a las zonas expuestas, resulte erosionado. Con la finalidad de que los motivos gravados conservasen la mayor fidelidad con el diseño, en esta tesis se desarrolló una estrategia para que la muestra permanezca en contacto con la disolución sólo el tiempo necesario, véase la sección 4.7

A.8 Técnicas complementarias

A.8.1 Microsoldadura con ultrasonido

Para realizar las conexiones eléctricas entre los terminales de las muestras y algunos de los sistemas de medidas se utilizó un micro soldador modelo 4526 de la compañía Kulicke&Soffa, véase la figura A.12. El microsoldador aplica de manera conjunta ondas de ultrasonido y presión sobre un hilo muy delgado para realizar la soldadura con el terminal eléctrico deseado. Todas las conexiones realizadas con este instrumento se hicieron a temperatura ambiente y empleando hilos de aluminio (50 μm de diámetro).



Figura A.12: Fotografía del microsoldador de punto que funciona con ultrasonido

Gracias a que este instrumento se pudo hacer conexiones eléctricas de manera fiable sobre muestras con terminales de dimensiones micrométricas, lo cual permitió a su vez, incrementar el número habitual de dispositivos dentro de una heteroestructura con 5mmx5mm de lado.

A.9 Referencias

- [1] M. v. Laue, Le fue otorgado el premio Nobel en Física por su descubrimiento de la difracción de rayos X en cristales 1914.
- [2] W. H. Bragg and W. L. bragg, Se les otorgó el premio Nobel en Física por sus contribuciones al análisis de la estructura cristalina utilizando rayos X 1915.
- [3] L. Parratt, Physical Review **95**, 359 (1954).
- [4] C. M. Schneider and G. Schönhense, Rep. Prog. Phys. **65**, R1785 (2002).
- [5] www.raith.com.

Apéndice B

Divulgación del trabajo científico

B.1 Lista de artículos

- Miriam Varón, Luis Peña, Lluís Balcells, Vassil Skumryev, Benjamin Martínez y, Víctor Puentes, “Dipolar Driven Spontaneous Self Assembly of Superparamagnetic Co Nanoparticles into Micrometric Rice-Grain like Structures”, *Langmuir* **26**, 109 (2010).
- Luis Peña, Miriam Varón, Zorica Konstantinovic, Lluís Balcells, Benjamín Martínez y, Víctor Puentes, “Large 2D self-assembled domains of cobalt nanoparticles onto silicon wafers”, *J. Mater. Chem.* **21**, 16973 (2011).
- Ll. Balcells, L. Peña, R. Galceran, A. Pomar, B. Bozzo, Z. Konstantinovic, F. Sandiumenge y, B. Martínez, “Electroresistance and Joule heating effects in manganite thin films”, *J. Appl. Phys.* **113**, 073703 (2013).
- L. Peña, L. Garzón, R. Galceran, A. Pomar, B. Bozzo, Z. Konstantinovic, F. Sandiumenge, Ll. Balcells, C. Ocal y, B. Martínez, “Reversible Resistive Switching in epitaxial manganite thin films”, *Adv. Funct. Mater.* (enviado).
- S. Valencia, L. Peña, Z. Konstantinovic, Ll. Balcells, R. Galceran, D. Schmitz, F. Sandiumenge, M. Casanove and B. Martínez, “Symmetry braking and selective orbital occupation at manganite interfaces”. (en preparación)

B.2 Presentaciones orales

- L. Peña, M. Varón, Ll. Balcells, V. Puentes y, B. Martínez Reunión anual del proyecto español NANOSELEC, 8-12 de junio de 2009 en Sant Benet (España), “Self-Assembly of Magnetic Nanoparticles on Technological Substrates”.
- L. Peña, L. Garzón, Z. Konstantinovic, Ll. Balcells, B. Bozzo, C. Ocal y, B. Martínez, Reunión anual del proyecto español NANOSELEC, 12-15 de junio de 2011 en Sant Feliu de Guíxols (España), “Room Temperature Resistive Switching in Manganite Thin Films”.

B.3 Presentaciones de poster

- M. Varón, L. Peña, Ll. Balcells, V. Puentes y, B. Martínez, International Magnetism Conference (INTERMAG) Europe 2008, 4-8 de mayo de 2008 en Madrid (España), “Magnetic properties of self-assembled cobalt nanoparticles crystal superlattices”.
- Luis Peña, Miriam Varón, Lluís Balcells, Víctor Puentes y, Benjamín Martínez, Conferencia anual de la Red Española de Nanotecnología (NanoSpain), 9-12 de marzo de 2009 en

Zaragoza (España), “Assembling Monolayers of Magnetic Nanoparticles onto Technological Substrates”.

- Luis Peña, Lluís Balcells, Miriam Varón, Víctor F. Puentes y, Benjamín Martínez, Conferencia anual *Trends in Nanotechnology* (TNT), 7-11 de septiembre de 2009 en Barcelona (España), “Self-assembling of Magnetic Nanoparticles on Technological Substrates”.
- Luis Peña, Miriam Varón, Lluís Balcells, Vassil Skumryev, Benjamín Martínez y, Víctor Puentes, Conferencia anual *Trends in Nanotechnology* (TNT), 7-11 de septiembre de 2009 en Barcelona (España), “Magnetic Properties of Self-assembled Cobalt Nanoparticles Crystal Superlattices”.
- Luis Peña, Zorica Konstantinovic, Lluís Balcells, Miriam Varón, Víctor F. Puentes y, Benjamín Martínez, VI Reunión bienal del Grupo Especializado de Física del Estado Sólido (GEFES), 3-5 de febrero de 2010 en Zaragoza (España), “Self-assembling of Magnetic Nanoparticles onto Technological Substrates”.
- Luis Peña, Zorica Konstantinovic, Lluís Balcells, Miriam Varón, Víctor F. Puentes y, Benjamín Martínez, Reunión anual del proyecto español NANOSELEC, 14-16 de julio de 2010 en Sant Feliu de Guíxols (España), “Self-assembling of Magnetic Nanoparticles onto Technological Substrates”.

B.4 Reconocimientos

- Luis Peña, como autor principal del poster “Self-assembling of Magnetic Nanoparticles onto Technological Substrates”, obtuvo el premio al Mejor Poster Presentado por un Estudiante de Doctorado en la conferencia anual *Trends in Nanotechnology* (TNT), 7-11 de septiembre de 2009 en Barcelona (España).