

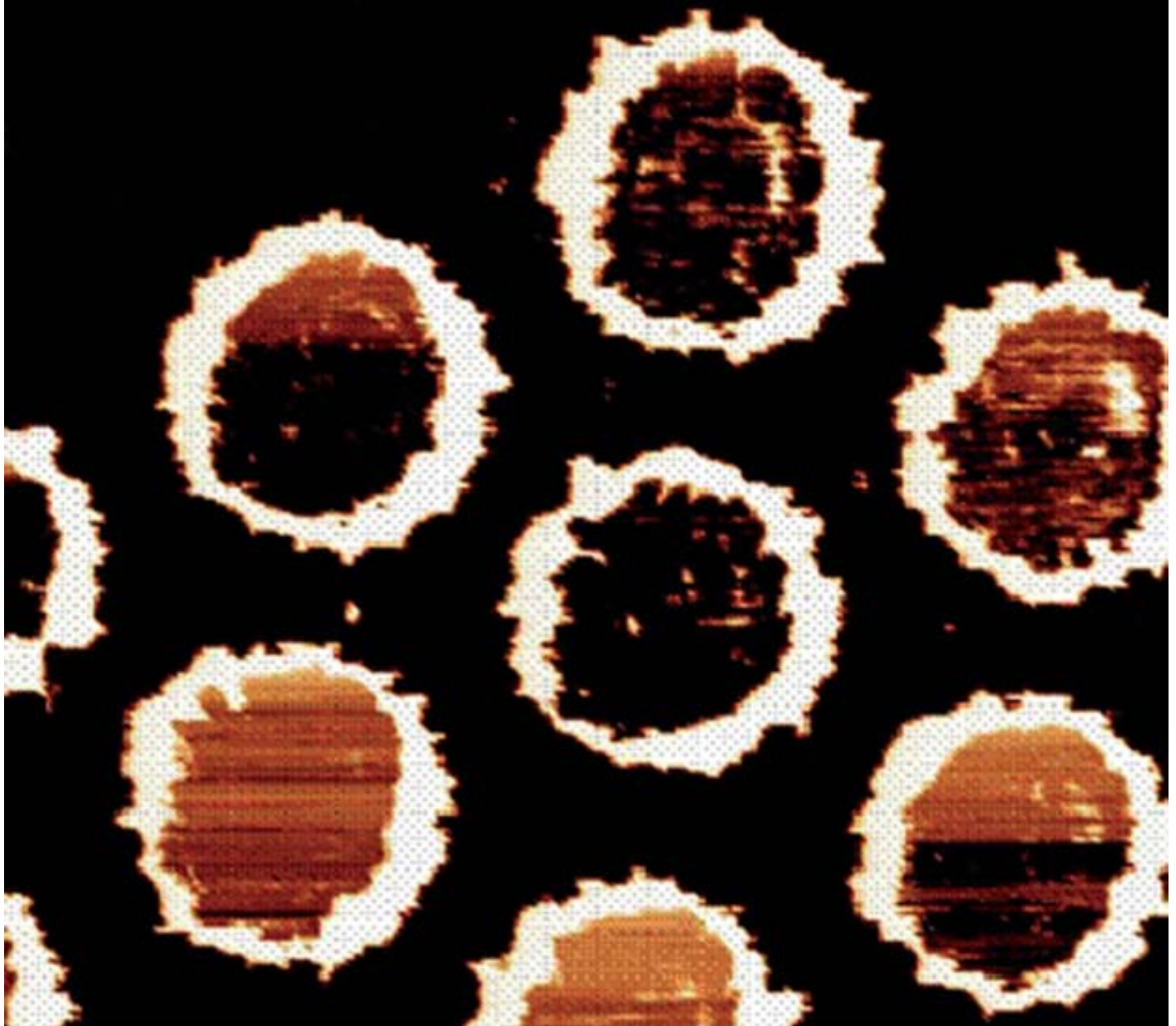
Efectos Estructurales y de Interfase en Capas Finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

Libertad Abad Muñoz

Memoria presentada para optar al grado de
Doctor en Ciencia de Materiales

Directores: Benjamín Martínez y Lluís Balcells

BARCELONA, 2007



Universitat Autònoma de Barcelona





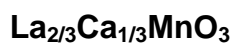
Departament de Materials Magnètics i Superconductors
INSTITUT DE CIENCIA DE MATERIALES DE BARCELONA - CSIC
Campus de la UAB, E-08193, Bellaterra



Universitat Autònoma de Barcelona

DEPARTAMENT DE FISICA
Campus de la UAB, E-08193, Bellaterra

EFFECTOS ESTRUCTURALES Y DE INTERFASE EN CAPAS FINAS DE



Libertad Abad Muñoz

Programa de doctorado: Ciencia de Materiales

Bienio: 2004 – 2006

Tutora: Maria Dolors Baró Mariné

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

Memoria presentada para la obtención del grado de Doctor en ciencia de

Materiales

Bellaterra, 2007



Departament de Materials Magnètics i Superconductors
INSTITUT DE CIENCIA DE MATERIALS DE BARCELONA - CSIC
Campus de la UAB, E-08193, Bellaterra



Universitat Autònoma de Barcelona

DEPARTAMENT DE FISICA
Campus de la UAB, E-08193, Bellaterra

El Dr. Martinez Perea, profesor de Investigación del Departamento de Materiales Magnéticos y Superconductores del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) en calidad de director de tesis.

El Dr. Lluís Balcells Argemí, científico titular del Departamento de Materiales Magnéticos y Superconductores del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) en calidad de director de tesis.

La Dra. Maria Dolors Baró Mariné, catedrática de la Universitat Autònoma de Barcelona y en calidad de tutora de tesis.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado "**EFFECTOS ESTRUCTURALES Y DE INTERFASE EN CAPAS FINAS DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$** " se ha realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona por Libertad Abad Muñoz y constituye su memoria de tesis doctoral.

Benjamín Martínez

Lluís Balcells

Maria Dolors Baró Mariné

ÍNDICE

Agradecimientos	v
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	xviii
CAPÍTULO 1.- Motivación y organización de esta tesis	1
1.1.- Motivación	3
1.2.- Organización de esta tesis	4
1.3.- Bibliografía	7
CAPÍTULO 2.- INTRODUCCION.....	11
2.1.- Introducción	13
2.2.- Fenómenos magnetorresistivos	16
2.2.1.- Magnetorresistencia normal	16
2.2.2.- Magnetorresistencia anisotrópica	16
2.2.3.- Magnetorresistencia gigante	17
2.2.4.- Magnetorresistencia túnel	17
2.2.5.- Magnetorresistencia colosal	18
2.3.- Perovskitas de manganeso de valencia mixta	19
2.3.1.- Estructura cristalina	19
2.3.2.- Estructura electrónica	20
2.3.2.1.- Campo cristalino	20
2.3.2.2.- Interacciones magnéticas	22
2.3.2.3.- Semimetalicidad	24
2.3.2.4.- Distorsión de Jahn-Teller y orden orbital en manganitas	24
2.3.3.- Diagrama de fases magnético.	27
2.4.- Crecimiento de capas finas y heteroestructuras	28
2.4.1.- Desajuste de los parámetros de red	28
2.4.2.- Heteroestructuras de manganita	29
2.4.3.- Crecimiento de uniones túnel magnéticas	30
2.4.3.1.- Crecimiento de heteroestructuras para la fabricación de uniones túnel magnéticas	30
2.4.3.2.- Propiedades de la TMR en uniones túnel magnéticas basadas en Manganita	31
2.5.- Bibliografía	33
CAPÍTULO 3.- CRECIMIENTO Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE CAPAS FINAS EPITAXIALES DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	39
3.1.- Introducción	41
3.2.- Crecimiento de capas finas de LCMO	42
3.2.1.- Optimización superficial de los sustratos	42

3.2.1.1.- Solución BHF: NH ₄ F-HF con pH (4.4 - 4.6)	44
3.2.1.2.- Eliminación selectiva por la formación de un hidróxido de Estroncio intermedio	44
3.2.1.3.- Tratamiento térmico selectivo de la terminación TiO ₂ del SrTiO ₃ (001)	45
3.2.2.- Crecimiento de LCMO por pulverización catódica por radiofrecuencia	47
3.2.3.- Tratamientos térmicos ex - situ a alta temperatura de las capas finas de LCMO	49
3.3.- Caracterización de capas finas de La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ crecidas sobre SrTiO₃	50
3.3.1.- Estudio del proceso de crecimiento del LCMO sobre STO	50
3.3.1.1.- Propiedades estructurales en función del grosor	51
3.3.1.2.- Estudio de los modos de crecimiento	54
3.3.2.- Caracterización estructural en función del recocido	59
3.4.- Caracterización de capas finas de La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ crecidas sobre LaAlO₃	68
3.4.1.- Caracterización estructural y superficial en función del grosor	69
3.4.2.- Caracterización estructural en función del recocido	74
3.5.- Conclusiones	80
3.6.- Bibliografía	82

CAPÍTULO 4.- PROPIEDADES MAGNETICAS Y DE TRANSPORTE DE CAPAS FINAS

EPITAXIALES DE La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃	85
4.1.- Introducción	87
4.2.- Propiedades magnéticas y de transporte en capas finas de La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ crecidas sobre SrTiO₃	88
4.2.1.- Efectos derivados del espesor de las capas	89
4.2.2.- Impacto de los tratamientos térmicos en las propiedades magnéticas	91
4.2.3.- Impacto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades de transporte	93
4.2.4.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre la densidad de portadores	95
4.2.5.- Medidas de resistencia transversal en función de la temperatura	100
4.3.- Propiedades magnéticas y de transporte en capas finas de La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ crecidas sobre LaAlO₃	104
4.3.1.- Efectos derivados del espesor de las capas	104
4.3.2.- Impacto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades magnéticas	108
4.3.3.- Impacto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades de transporte	112
4.4.- Conclusiones	115
4.5.- Bibliografía	117

CAPÍTULO 5.- ORDEN DE CARGA EN CAPAS FINAS EPITAXIALES DE La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃121

5.1.- Introducción	123
5.2.- Evidencias de la existencia de orden de carga en manganitas	125
5.3.1.- Medidas de magnetotransporte	126
5.3.2.- Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)	130
5.4.3.- Espectroscopia en pérdida de energía de electrones (EELS)	132
5.5.- Conclusiones	134
5.6.- Bibliografía	135

CAPÍTULO 6.- EFECTOS DE SUPERFICIE EN CAPAS FINAS EPITAXIALES DE	
La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃	137
6.1.- Introducción	139
6.2.- Evolución de la resistencia superficial con el tiempo	140
6.3.- Montaje experimental	142
6.4.- Resistencia superficial y de contacto para capas finas epitaxiales de LCMO	144
6.4.1.- Medidas sobre mesetas de metal noble. Impacto del recocido	145
6.5.- Formación de Mn²⁺; un proceso dependiente del tiempo	149
6.6.- Conclusiones	152
6.7.- Bibliografía	153
CAPÍTULO 7.-ESTUDIO DE BARRERAS DE SrTiO₃ SOBRE CAPAS FINAS DE	
La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃	157
7.1.- Introducción	159
7.2.- Caracterización de barreras de SrTiO₃	160
7.3.- Propiedades resistivas superficiales de las barrera de STO/ LCMO/ STO (001)	162
7.2.1.- Medidas directas	162
7.2.2.- Medidas sobre mesetas de metal noble	164
7.4.- Conclusiones	167
7.5.- Bibliografía	168
CAPÍTULO 8.- TÉCNICAS DE LITOGRAFIA PARA LA DEFINICIÓN DE MESETAS DE	
METAL NOBLE SOBRE CAPAS FINAS DE LCMO	171
8.1.- Introducción	173
8.2.- Litografía por haz de electrones focalizados	174
8.3.- Litografía por haz de electrones	177
8.3.1.- Grabado y limpieza del Polimetil-metacrilato	180
8.3.1.1.- Grabado por vía química	180
8.3.1.2.- Grabado por vía física	181
8.3.2.- Método por lift-off	184
8.4.- Litografía por nanostencil o por máscara de sombra nanométrica	186
8.4.1.- Definición de la membrana por haz de electrones focalizados	188
8.4.2.- Conseguir íntimo contacto entre la membrana y la muestra	190
8.4.3.- Evaporación del metal noble	191
8.5.- Definición de puentes de magnetorresistencia anisotrópica	193
8.5.1.- Primer nivel. Macrocontactos de metal	195
8.5.2.- Segundo nivel. Puentes de La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃	197
8.5.3.- Medidas de transporte	199
8.6.- Conclusiones	200
8.7.- Bibliografía	201
CAPÍTULO 9.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	203

ANEXO.- TECNICAS EXPERIMENTALES	209
A.1.- Introducción	211
A.2.- Crecimiento de capas finas	212
A.2.1.- Pulverización catódica por radio frecuencia (RF- sputtering)	212
A.2.1.1.-Ventajas e inconvenientes de la pulverización catódica (en particular de la RF)	215
A.2.2.- Modos de crecimiento de capas finas	215
A.3.- Técnicas de caracterización estructural	216
A.3.1.- Difracción de rayos X	217
A.3.1.1.- Barridos en Theta-2Theta	217
A.3.1.2.- Barridos en área, mapas en el espacio recíproco (Q-plots)	219
A.3.1.3.- Reflectometría de rayos X a bajo ángulo (XRR)	220
A.3.2.- Microscopia de fuerzas atómicas (AFM)	222
A.3.2.1.- Modo de contacto	224
A.3.2.2.- Modo de no-contacto	224
A.3.2.3.- Modo de contacto intermitente	224
A.3.2.4.- Modo de sensibilidad de corriente (<i>Current Sensing</i>) y curvas I/V	225
A.3.3.- Microscopia electrónica de transmisión	226
A.4.- Espectroscopia de absorción de rayos X	228
A.4.1.- Total electrón yield (TEY)	228
A.4.2.- Fluorescente yield (FY)	228
A.5.- Caracterización magnética y de transporte	229
A.5.1.- Caracterización magnética (SQUID)	229
A.5.2.- Caracterización eléctrica (PPMS)	231
A.6.- Técnicas de litografía	231
A.6.1.- Fotolitografía	232
A.6.2.- Litografía por haz de iones focalizados (FIB)	235
A.6.3.- Litografía electrónica	235
A.6.4.- Procesos físicos de grabado; Reacting ion etching (RIE)	236
 LISTA DE PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS.....	 237

Agradecimientos

Como en casi todos los proyectos de larga duración, esta tesis doctoral no se habría podido llevar a cabo sin la colaboración de infinidad de personas. Sin la ayuda de todas ellas, este trabajo presentaría deficiencias mucho mayores a las que aún hoy en día contiene. Por ello, quiero agradecer a todas ellas su apoyo durante estos cuatro años.

Me gustaría agradecer, en primer lugar, a mis directores de tesis, Prof. Benjamín Martínez y Dr. Lluís Balcells por los conocimientos que me han permitido adquirir y por la confianza que han depositado en mí a la hora de realizar este trabajo.

També vull agrair a la Prof. Maria Dolors Baró la seva tasca de tutela i per tenir sempre un moment per donar bons consells.

L'agraïment també el vull fer extensiu al companyis i amics del departament de Materials Magnètics i Superconductors de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona, pel seu suport dins el laboratori i per la seva companyia, gràcies a tots pels bons moments. En especial a la Dra. Mariona per la seva companyia, comprensió i els riures de les tardes al bunker.

A la Dra, Ulrike Lüders por el trabajo conjunto que realizamos en el crecimiento de la serie de LCMO/STO en función del grosor y al Dr, Florencio Sánchez y a Ingrid Cañero por las discusiones referidas, también, a esta serie de muestras. A Nico Dix por su ayuda incondicional a la hora de reparaciones varias en el sputtering+Labview y por esa cafetera italiana tan estupenda. Al Dr. Vladimir Laukhin por su ayuda con las medidas de efecto Hall y su discusión y al Dr. Carles Frontera por las muchas discusiones referidas a este trabajo.

Mi agradecimiento también al Dr. Sergio Valencia por las medidas de XAS realizadas en el sincrotrón de Berlín y al Dr. Andrea Cavallaro por las discusiones referidas a las medidas de XAS.

A la Dra. Maria Varela del laboratorio de Oak Ridge de USA por las medidas de TEM de capas finas de LCMO/STO que permitieron dar luz a los mecanismos de segregación de carga en las capas finas. Del mismo modo que a la Dra. Francesca Peiró y la futura Dra. Sònia Estradé del departamento de electrónica de la UB por las medidas de TEM sobre las capas finas de LCMO/LAO.

Al Dr. Ángel Pérez del Pino del servicio de AFM del Instituto del ICMAB por la ayuda brindada tanto en las imágenes topográficas como en las medidas en modo de sensibilidad de corriente y por ese montón de horas dedicadas. A José Manuel Pérez del ICMAB, también gracias, por esas medidas tan finas de SQUID.

A la Dra Elena Martínez y a Maria Jesús López de la plataforma de nanotecnología del PCB por la ayuda brindada en la técnica de focused ion beam. Quisiera hacer extensivo este agradecimiento a Eva Prats y al Dr. Ramon Fontarnau por su disponibilidad a la hora del uso del EBL de los SCT-UB y al Dr. Josep Bassas de los servicios científico técnicos de la UB, por su ayuda en las técnicas de difracción de rayos X.

A Raquel Palencia y a la Dra. M^a Ángeles Benítez de la sala blanca de la UAB, a Carles Mateu por su disponibilidad a la hora del uso del equipo RIE y a las personas del servicio de

difracción de rayos X del ICMAB sin ellos, nuestro trabajo sería aun más difícil. Mi agradecimiento también a Toni Pons y José Rodríguez del servicio de mantenimiento del ICMAB por hacer la tarea experimental mucho más sencilla y tener mucha paciencia conmigo así como a Javier Rubio, por las soluciones con los malditos ordenadores.

A la gran familia del Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CSIC) por su apoyo durante mi grata estancia allí, en especial al Dr. José Anguita por su dedicación al enseñarme como moverme por una sala blanca, por sus consejos a la hora de enfrentarme a un problema de fabricación y por mostrarme el funcionamiento de la técnica e^- beam. Gracias, a Marian, por esas meriendas y esas risas. De la misma manera quisiera agradecer a la Dra. Anne-Marie Haghiri y al Dr. Manuel Bibes por su dedicación con la técnica e-beam durante mi estancia en el IEF-CNRS de Orsay. Gracias también al Prof. J. S. Moodera y a Tiffany Santos del laboratorio Francis Bitter Magnet de MIT por su disponibilidad y permitir mi familiarización con las medidas de MTJ's y con su proceso de crecimiento.

Al futuro, o ya doctor, A. F. Lopeandía por la idea de aplicar el nanostencil a mis capas y al Grup de Nanomaterials i Microsistemes de la UAB por suministrarme y preparar las membranas de nitruro de silicio. Al Dr. Francesc Pi del laboratori de capes primes de la UAB por su disponibilidad infinita a la hora de evaporar metales.

Al club del indio (Luisito, Eli, Berny, Aitor, Adri, Ana, Oscar ...) por el desestrés que conllevan esas cenas de los viernes. Y en particular a la artista del grupo, a Ana Jarana, por el diseño de la portada, gracias.

A mis padres y mi hermana por darme todo el apoyo y entender este loco mundo donde me metí hace cuatro años así como a mi sobrina Paula, por animar las noches con sus risas a través del teléfono. A mis suegros y cuñados por esos buenos consejos y por el artículo 8 de la constitución de mi casa.

Y, por último, y como suele suceder, más importante, a Aitor por sufrir y entender las idas y venidas de esta profesión y estar incondicionalmente y siempre a mi lado.

Lista de Figuras

Figura 2.1.- (a) 14% de magnetorresistencia medida por M. Jullière a cero bias y $T = 4.2$ K sobre el sistema Fe/Co/Fe. [2]. **(b)** 10% de magnetorresistencia medida por J. S. Moodera a temperatura ambiente sobre una unión CoFe/Al₂O₃/Co.

Figura 2.2.- Medida sobre el sistema de multicapas Fe/ Cr alcanzando una GMR del 80% de magnetorresistencia.

Figura 2.3.- Esquema en el que se muestra el estado de alta y baja resistividad para la TMR en función de la orientación relativa de las imitaciones de los electrodos ferromagnéticos.

Figura 2.4.- Medida de resistencia a 0 y 9T para una capa fina de LCMO/ STO de 50 nm de grosor.

Figura 2.5.- (a) Celda unidad de la estructura perovskita ideal. Para el caso La_{1-x}Ca_xMnO₃, el Mn ocupa los vértices del cubo (naranja) en coordinación octaédrica con los oxígeno (azul) y el La o el Ca ocupan la posición central del cubo (verde), **(b)** Estructura rómbica de la perovskita y **(c)** Estructura romboédrica de la perovskita.

Figura 2.6.- (a) Representación esquemática para la densidad electrónica de los orbitales d. **(b)** Representación esquemática de los niveles energéticos del ión Mn. El desdoblamiento ΔE_{ex} también llamado acoplo de Hund (J_H) separa el espín up y down en dos bandas. En un sólido, el campo cristalino, rompe parcialmente la degeneración de los orbitales 3d en los subniveles e_g (doblete) y t_{2g} (tripleto).

Figura 2.7.- (a) Estado inicial del mecanismo de doble intercambio, **(b)** estado de transferencia simultánea virtual entre el Mn³⁺/O²⁻/Mn⁴⁺ y **(c)** estado final.

Figura 2.8.- Cálculo de la densidad de estados para el LCMO óptimamente dopado [40].

Figura 2.9.- Representación esquemática para la densidad electrónica de los orbitales d en los que se muestra la distorsión generada por el campo cristalino (ver 2. 3. 1) y la generada por Jahn-Teller.

Figura 2.10.- Dos diferentes tipos de orden orbital para las manganitas cúbicas; caso del LaMnO₃. **(a)** En fase y **(b)** en contrafase.

Figura 2.11.- Estados de orden de carga o orbital (CO/OO) para las manganitas semidopadas, los círculos denotan los iones de Mn⁴⁺ y las distribuciones de densidad electrónica son las del Mn³⁺. **(a)** Fase de OO (estructura CE) **(b)** fase de OO alternativa ocupada completamente con Mn³⁺.

Figura 2.12.- Diagramas de fase magnéticos en función del nivel de dopaje para: **(a)** La_{1-x}Sr_xMnO₃ **(b)** La_{1-x}Ca_xMnO₃. T_C es la temperatura de Curie, T_N la temperatura de Néel, PI, PM y CI son, respectivamente, fases paramagnética aislante, paramagnética metálica y de espín cantedo. FI, FM y AFM son las fases ferromagnética aislante, ferromagnética metálica y antiferromagnética aislante. Finalmente COI corresponde al orden de carga aislante [67].

Figura 3.1- Estructura perovskita del SrTiO₃ (001) y sus dos terminaciones atómicas posibles TiO₂ y SrO.

Figura 3.2- (La, Ca)O sobre TiO₂ o MnO₂ sobre SrO donde se muestra la diferencia de RMS obtenida en un caso y en otro.

Figura 3.3- Terminación TiO₂ del SrTiO₃ después del ataque con BHF.

Figura 3.4- Imagen de AFM de un sustrato monocristalino de SrTiO₃ en la que se muestra la única terminación TiO₂.

Figura 3.5.- Imágenes de AFM de dimensiones laterales 2*2 μm. **(a)** Sustrato de SrTiO₃ con las dos terminaciones atómicas (as-received). **(b)** Sustrato de SrTiO₃ después de tratamiento térmico 3.2.3 donde se observa una única terminación atómica mayoritaria.

Figura 3.6.- Cámara de RF sputtering utilizada para el crecimiento de las capas finas de LCMO.

Figura 3.7.- Imágenes de AFM de 0.2*0.2 μm para muestras de 50 nm crecidas a distintas temperaturas de depósito.

Figura 3.8.- Esquema térmico del tratamiento térmico a alta temperatura sobre las capas de La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ utilizados en esta tesis.

Figura 3.9.- Reflectometría de rayos X de las muestras estudiadas en este apartado. La periodicidad de las oscilaciones esta relacionada con el grosor de las mismas.

Figura 3.10.- Barridos en Theta-2Theta de muestras de LCMO/ STO de 27 nm, 48 nm, 60 nm y 80 nm de grosor.

Figura 3.11.- Valores del parámetro de celda de las capas finas de LCMO en función del grosor de la capa extraídos de la figura 3.10.

Figura 3.12.- Barridos en área para la reflexión (1 0 3) de las muestras **(a)** 27 nm LCMO/ STO, **(b)** 48 nm LCMO/ STO, **(c)** 60 nm LCMO/ STO y **(d)** 80 nm LCMO/ STO.

Figura 3.13.- Barridos de microscopia de fuerzas atómicas de 20 * 20 μm en modo tapping para las muestras de LCMO/ STO (001) **(a)** 23 nm de grosor, **(b)** 27 nm, **(c)** 48 nm y **(d)** 60 nm [10].

Figura 3.14.- Valores de rugosidad superficial (RMS) extraídos a partir de los barridos que se muestran en la figura 3.13.

Figura 3. 15.- Imágenes topográficas de AFM en modo tapping de 2*2 μm de las muestras estudiadas en este apartado. **(a)** Muestra de 23 nm de grosor, **(b)** 27 nm, **(c)** 48 nm, **(d)** 62 nm y **(e)** 80 nm. Al lado de cada imagen se muestra un perfil de altura. En las imágenes, los círculos muestran las islas nucleadas en los extremos de los escalones y las flechas muestran las islas nucleadas en los centros de los escalones.

Figura 3. 16.- Barrera de Erich-Schwoebel y las diferentes posibilidades de movimiento de un adátomo sobre la superficie de una terraza.

Figura 3. 17.- Transformada de Fourier de la imagen 3. 20 (e) y su perfil a lo largo de la dirección horizontal.

Figura 3. 18.- Histogramas de altura normalizados para cada una de las imágenes 3. 20. (violeta) 23 nm, (negro) 27 nm, (verde) 48 nm, (rojo) 62 nm y (azul) 80 nm.

Figura 3. 19.- (En negro) Barrido de reflectometría de rayos X a bajo ángulo para la muestra sin recocido de 50 nm de grosor. **(En rojo)** simulación de esta reflectometría con el paquete XOP-IMD.

Figura 3. 20.- Imágenes de AFM en modo tapping donde se muestra la reconstrucción superficial de las muestras con el recocido. **(a)** Muestra sin recocido (RMS < 0.4 nm) y **(b)** Muestra recocida a 1000 °C (RMS < 0.2 nm).

Figura 3. 21.- (a) Difractograma Theta-2Theta de las muestras utilizadas en este estudio donde se observa como el pico (004) del LCMO se va deslazando hacia valores menores de 2Theta a medida que el recocido aumenta. **(b)** Evolución del parámetro de celda fuera del plano con el recocido.

Figura 3. 22.- Barridos en área de la reflexión (1 0 3) para la serie de muestras estudiadas en función del recocido. **(a)** Muestra as-grown, **(b)** Muestra recocida a 900 °C y **(c)** Muestra recocida a 1000 °C.

Figura 3. 23.- Imágenes en modo contraste Z de la muestra de LCMO sobre STO sin recocer con la muestra inclinada a lo largo de la dirección <100> (a y b) imágenes en campo claro y (c) imagen en contraste Z.

Figura 3. 24.- Imágenes en modo contraste Z de la interfase LCMO/ vacío de la muestra sin recocer con la muestra inclinada a lo largo de la dirección <100> (a y b) imágenes en campo claro y (c) imagen en contraste Z.

Figura 3. 25.- Imagen en campo claro de la interfase entre LCMO y el STO para la muestra sin recocer. A la derecha se muestra el espectro de EELS (espectroscopia en pérdida de energía de los electrones) normalizado para el Ca y el La donde no se observa migración cationica en el grosor de la muestra.

Figura 3. 36.- Imagen en contraste Z para la muestra recocida a 1000 °C donde se observan perfectamente los planos MnO y los La/ CaO.

Figura 3. 37.- (arriba) Imágenes de campo claro para la muestra LCMO/ STO recocida a 1000 °C y **(abajo)** Imágenes de contraste Z para la muestra LCMO/ STO recocida a 1000 °C. (e) Internase de la muestra en contraste Z para la muestra recocida a 1000 °C.

Figura 3. 28.- Reflectometría de rayos X para las muestras de LCMO/ LAO estudiadas en este apartado.

Figura 3. 29.- Imágenes de AFM en modo tapping de las distintas muestras estudiadas en este apartado **(a)** LAO (001), **(b)** 16 nm, **(c)** 46 nm y **(d)** 93 nm.

Figura 3. 30.- Evolución de la RMS con el grosor para las muestras estudiadas en este apartado (extraído de la figura 3. 29).

Figura 3. 31.- (a) Difracción de rayos X alrededor del pico (004) del LAO (001) para las muestras de 16 nm, 6 nm y 93 nm de LCMO/ LAO. **(b)** parámetro de celda fuera del plano en función del grosor.

Figura 3. 32.- Barridos en área en la reflexión (1 0 3) para las muestras de LCMO/ LAO (001) **(a)** 16 nm, **(b)** 46 nm, **(c)** 93 nm y **(d)** evolución del parámetro de celda en el plano en función del grosor de las muestras de LCMO/ LAO.

Figura 3. 33.- (Izquierda) Para $t < t_c$ la capa crece totalmente tensionada con el sustrato. **(Derecha)** Para $t > t_c$ aparecen mecanismos de relajación en la capa fina que hacen que esta se relaje.

Figura 3. 34.- (a) Imagen de TEM de la muestras de 16 nm virgen. **(b)** Imagen de TEM de alta resolución de la interfase de al muestra de 16 nm virgen y **b)** Filtrado de la imagen (b) para los planos (0 1 0). La línea roja muestra la interfase entre el LCMO y el LAO.

Figura 3. 35.- (a) Imagen de TEM de la muestras de 48 nm virgen. **(b)** Imagen de TEM de alta resolución de la interfase de al muestra de 48 nm virgen y **b)** Filtrado de la imagen (b) para los planos (0 1 0). La línea roja muestra la interfase entre el LCMO y el LAO

Figura 3. 36.- Difractograma alrededor de los picos (004) del LCMO para las muestras sin recocido, recocida a 900 °C y a 1000 °C **(a)** 16 nm, **(b)** 46 nm y **(c)** 90 nm.

Figura 3. 37.- Parámetros de celda fuera del plano para las muestras estudiadas en este apartado. En rojo las muestras de sin recocido, en azul las muestras recocidas a 900 °C y en verde las recocidas a 1000 °C.

Figura 3. 38.- Barridos en área de la reflexión (1 0 3) para las muestras estudiadas en este apartado; en función del recocido.

Figura 3. 39.- Valores del parámetro de celda en el plano (extraídos de la figura 3. 47) para las muestras vírgenes y tratadas en alta temperatura.

Figura 3. 40.- (a) Imagen de TEM de la muestras de 16 nm tratada a 1000 °C. **(b)** Imagen de TEM de alta resolución de la interfase de al muestra 16 nm tratada a 1000 °C y **b)** Filtrado de la imagen (b) para los planos (0 1 0). La línea roja muestra la interfase entre el LCMO y el LAO y los círculos naranjas indican defectos de apilamiento.

Figura 3. 41.- (a) Imagen de TEM de la muestras de 46 nm tratada a 1000 °C. **(b)** Imagen de TEM de alta resolución de la interfase de al muestra 46 nm tratada a 1000 °C y **b)** Filtrado de la imagen (b) para los planos (0 1 0). La línea roja muestra la interfase entre el LCMO y el LAO y los círculos naranjas indican defectos de apilamiento.

Figura 4.1.- Curvas de magnetización vs temperatura para distintas muestras de LCMO/ STO. $H = 5000$ Oe.

Figura 4.2.- Magnetización de saturación vs grosor de las capas de LCMO/ STO vírgenes (inset) Magnetización de saturación por el grosor respecto al grosor.

Figura 4.3.- Curvas de magnetización vs temperatura para distintas muestras de LCMO/ STO de 50 nm en función del recocido al que son sometidas.

Figura 4.4.- Geometría de medida para las medidas de transporte presentadas en esta tesis. $R_{1-3} = R_{xy}$ corresponde a lo que llamaremos resistencia transversal y la $R_{1-2} = R_{xx}$ la llamaremos resistencia longitudinal. La inyección de corriente, en ambos casos, se da a través de los contactos rectangulares de los extremos.

Figura 4.5.- Medida de la resistencia longitudinal vs temperatura para las muestras estudiadas en este apartado. Podemos observar como el valor de T_P aumenta a medida que lo

hace la temperatura de recocido y como la resistividad decrece en todo el rango representado a medida que aumenta la temperatura de recocido.

Figura 4.6.- Esquema de movimiento que sufren los portadores de carga al estar sometidos a una campo magnético y a una corriente en al dirección perpendicular a su plano de movimiento.

Figura 4.7.- Esquema de la geometría en configuración longitudinal.

Figura 4.8.- Ciclos de resistencia transversal respecto al campo magnético aplicado a una corriente de 20 μ A y una $T= 5$ K para las muestras **(a)** sin recocido, **(b)** recocida a 900 °C y **(c)** recocida a 1000 °C.

Figura 4.9.- Medidas de resistencia Hall para la muestra sin recocer (arriba) y recocida a 1000 °C (abajo).

Figura 4.10.- Variación del numero de portadores como función de la temperatura de recocido, calculados a partir de las graficas 4. 8.

Figura 4.11.- (a) Dependencia en temperatura para la muestra sin recocido a campo magnético aplicado cero (rojo) medidas en configuración transversal y (azul) medidas en configuración longitudinal. **(b)** Ídem que (a) pero para la muestra recocida a 1000 °C.

Figura 4.12.- (a) Dependencia en temperatura de la resistencia transversal para la muestra sin recocido a campo magnético aplicado cero (azul) y bajo un campo de 9 T (rojo). **(b)** Ídem que (a) pero para la muestra recocida a 1000 °C.

Figura 4.13.- (a) Curvas de magnetización vs temperatura para distintas muestras de LMCO/ LAO. $H= 5000$ Oe. **(b)** Ciclos de histéresis para cada una de las muestras de LCMO/ LAO a $T = 10$ K.

Figura 4.14.- Magnetización de saturación vs grosor de las capas de LCMO/ LAO vírgenes (inset) Magnetización de saturación por el grosor respecto al grosor [32].

Figura 4.15.- Curvas de magnetización vs campo magnético en y fuera del plano. $H= 5000$ Oe. **(a)** muestra de 16 nm virgen, **(b)** muestra de 46 nm virgen, **(c)** muestra de 93 nm virgen y **(d)** muestra de 16 nm tratada a 1000 °C.

Figura 4.16.- (rojo, círculos) Magnetización de saturación vs grosor. **(azul, cuadrados)** Temperatura de transición ferromagnética vs grosor.

Figura 4.17.- Magnetización vs temperatura a $H= 5000$ Oe **(a)** 16 nm sin recocido, recocida a 900 °C y 1000 °C, **(b)** 46 nm sin recocido, recocida a 900 °C y 1000 °C, y **(c)** 90 nm sin recocido, recocida a 900 °C y 1000 °C.

Figura 4.18.- (a) Magnetización de saturación vs grosor para la serie estudiada en este apartado y **(b)** temperatura de Curie vs grosor para la serie estudiada en este apartado

Figura 4.19.- Magnetización de saturación vs grosor de las capas de LCMO/ LAO tratadas a 1000 °C (inset) Magnetización de saturación por el grosor respecto al grosor.

Figura 4.20.- Magnetización vs campo magnético a 10 K para: **(a)** 16 nm sin recocido, **(b)** 16 nm recocida a 1000 °C. **(c)** Comparativa de los ciclos $M(H)$ con H perpendicular al plano de la muestra de 47 nm y **(d)** Comparativa de los ciclos $M(H)$ con H paralelo al plano de la muestra de 47 nm.

Figura 4.21.- Magnetización vs campo magnético a 10 K para: **(a)** 93 nm sin recocido y **(b)** 93 nm recocida a 1000 °C

Figura 4. 22.- Medidas de resistencia longitudinal para las muestras de LCMO/ LAO con y sin recocido: **(a)** 16 nm sin recocido, **(b)** 46 nm sin recocido, recocida a 900°C y a 1000 °C **(c)** 93 nm sin recocido, recocida a 900°C y a 1000 °C.

Figura 4. 23.- Valores de las resistencias a temperatura ambiente para la serie de muestras de LCMO/ LAO en función del grosor y del recocido. Se observa como esta resistencia se reduce fuertemente con el recocido mostrando que la microestructura de estas mejora sustancialmente con el grosor de las muestras y con tratamientos térmicos para las capas muy delgadas.

Figura 5. 1.- (a) Valores de la densidad de portadores n en función de T_a para las medidas de field Cooling y zero field cooling (extraído de 4. 8). **(b)** Valores de la distorsión tetragonal c/a en función de T_a .

Figura 5. 2- Resistencia longitudinal vs campo magnético para la muestra sin recocido después de un proceso de zero field cooling ($T= 5K$). **(inset)** Dependencia de la magnetorresistencia ($MR^*_{xx}=(\Delta R_{xx}/R_{xx}(H=0))\%$) con la temperatura de recocido.

Figura 5. 3- Curva de magnetización de la muestra sin recocer tras un proceso de ZFC [16]. Inset: Ciclo de histéresis de la misma muestra.

Figura 5. 4.- Estado de oxidación del Mn para la interfase STO/ LCMO en dirección a la superficie de la muestra..

Figura 5. 5.- Imagen de STEM de alta resolución para la capa fina de LCMO/ STO sin recocido.

Figura 5. 6.- Estado de oxidación nominal del Mn para la interfase STO/ LCMO en dirección a la superficie de la muestra. Los datos fueron promediados en distancias laterales de aproximadamente 15 nm.

Figura 6.1.- (a) Esquema de medidas de CS directas. (b) Medidas I/V para una muestra de 80 nm de LCMO/STO (001) y medidas de I/V para una muestra de 80 nm de LCMO/LAO (001). (c) Evolución temporal de la resistencia interfacial con el tiempo para las capas finas de LCMO sobre LAO y STO.

Figura 6.2.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido en las que se muestran distintas geometrías realizadas sobre las muestras Pt/LCMO con el FIB.

Fig. 6.3.- Montaje experimental para los experimentos de CS mostrados en este capítulo. El color beige corresponde a el sustrato de LAO (001), el azul oscuro es la capa fina del LCMO, azul claro es la superficie del LCMO y el gris el platino.

Fig. 6.6.- Medidas topográficas de AFM (arriba) y medidas de conductividad para las imágenes anteriores (abajo).

Fig. 6.7- (a) Curvas I/V en el rango extendido para la muestra LCMO/LAO de 80 nm para distinto diámetro de meseta. **(b)** Densidad de corriente para distintos tamaños de meseta. **(c)**

Medidas simultaneas para el mismo tamaño de meseta. **(d)** Medidas de I/V dentro y fuera de las mesetas para la muestra sin recocer de 80 nm. La línea negra es el ajuste de Simmons para los datos experimentales representados con círculos rojos vacíos.

Fig. 6.8.- Curvas I/V LCMO/LAO de 80 nm recocida y para distinto diámetro de meseta.

Fig. 6.9.- (a) Mapas de topografía y corriente para la muestra LCMO/ STO de 80 nm sin recocer y medidas de I/V. **(b)** Mapas de topografía y corriente para la muestra LCMO/ STO de 80 nm recocida y medidas de I/V.

Fig. 6.10.- Espectros de la línea L del Mn medidos por XAS en modo TEY para las muestras vírgenes, recocidas y material en forma másica **(a)** LCMO/ LAO. **(b)** LCMO/STO. En azul las muestras vírgenes, en verde las muestras recocidas y en rojo el LCMO en forma másica.

Fig. 6.11.- Diferencia entre los espectros de la capa sin recocer LCMO/LAO y el material en forma másica (azul) y entre el espectro del LCMO/ STO virgen y el material en forma másica (verde). En rojo, el espectro teórico del Mn^{2+} .

Figura 7.1 .- **(a)** Imagen de AFM de la bicapa STO (2 nm)/ LCMO (80 nm)/ STO (001). **(b)** Reflectometría de rayos X a bajo ángulo para una bicapa STO (3nm)/ LCMO (53m)/ STO (001) y donde se observa perfectamente la oscilación de la capa de LCMO modulada por la de la capa de STO.

Figura 7.2 .- **(a)** Imagen de TEM de baja resolución para la muestra de 4 nm nominales de STO **(b)** Imagen de TEM de alta resolución para la muestra de 4 nm nominales de barrera de STO.

Figura 7.3 .- **(a)** Medidas de I/V consecutivas de la muestra de LCMO/ STO y realizadas a la hora del crecimiento de la capa fina **(Inset)** Evolución con el tiempo de la resistencia superficial de las barreras de STO de 1 nm de grosor **(b)** Resistencia superficial en función del espesor de barrera.

Figura 7.4 .- **(a y c)** Medidas de topografía con AFM de distintas mesetas de oro sobre STO (1 nm)/ LCMO/ STO (001). **(b y c)** Medidas en sensibilidad de corriente adquiridas simultáneamente a las de topografía a y c.

Figura 7.5 .- **(a)** Medidas de las distintas I/V para las distintas bicapas de STO/ LCMO/ STO para tamaño de meseta de 800 nm. **(b)** Medidas de I/V escaladas para distinto tamaño de meseta de oro sobre la muestra STO (1nm)/ LCMO/ STO (001) **(Inset)** Evolución del factor de escala de las I/V con el tamaño de la meseta.

Figura 7.6 .- **(a)** Ajuste de Simmons, **(b)** Valores de s y φ para cada una de las barreras presentadas en este capítulo y extraídas mediante la fórmula de Simmons a voltajes intermedios de las curvas 7. 3.

Figura 8.1.- Muestra en el que el tiempo de grabado con iones de Ga^+ fue superior al necesario para grabar únicamente el oro sobre la manganita. El suave cambio de contraste en los anillos de ataque corresponde a la interfase entre el LCMO y el STO.

Figura 8.2.- Esquema de la litografía por Focused Ion Beam utilizada para la definición de mesetas de metal sobre la superficie del LCMO.

Figura 8.3.- (Izquierda) Imágenes de microscopia electrónica de barrido de los motivos realizados por FIB sobre la superficie de (80 nm) LCMO/LAO (001). **(Derecha)** Imágenes de Microscopia de fuerzas atómicas de las mesetas correspondientes a las imágenes de la izquierda.

Figura 8.4.- Polymethylmethacrylat o PMMA usado para la litografía electrónica.

Figura 8.5.- (Izquierda) Esquemas donde se muestran los parámetros de centrifugado para las resinas PMMA A7 y PMMA A2 usadas en este trabajo. **(Derecha)** Fotografía del centrifugador (o spinner) usado para el depósito de la resina sobre las muestras.

Figura 8.6.- Esquema de la litografía electrónica utilizada para la definición de mesetas de metal sobre la superficie del LCMO.

Figura 8.7.- (De arriba a abajo) Gráficos de velocidad de grabado de Au respecto a la potencia del plasma de Argón, velocidad de grabado de Au respecto a la potencia del plasma de oxígeno y velocidad de grabado de PMMA respecto a la potencia del plasma de oxígeno.

Figura 8.8.- Resultado del grabado con Ar/ O y limpieza con plasma de oxígeno.

Figura 8.9.- Resultado de la litografía, posterior grabado con Ar/O y limpieza con acetona pura.

Figura 8.10.- Resultado de la litografía, posterior grabado con Ar/O y limpieza con acetona y tensioactivos.

Figura 8.11.- Esquema de la litografía electrónica por lift-off utilizada para la definición de mesetas de metal sobre la superficie del LCMO.

Figura 8.12.- Resultado de la litografía, grabado con RIE y posterior lift-off. Se puede observar como las mesetas son absolutamente simétricas y de tamaños superiores a 450 nm de diámetro y la superficie de la manganita ese encuentra totalmente limpia de residuos de PMMA.

Figura 8.13.- Esquema de la litografía por máscara de sombra (o nanostencil) donde se observa la membrana sobre la muestra, y la evaporación de metal a través de ella.

Figura 8.14.- Esquema de la litografía por nanostencil utilizada para la definición de mesetas de metal sobre la superficie del LCMO.

Figura 8.15.- Fotografía de la membrana “virgen” (sin litografiar).

Figura 8.16.- Esquema del proceso de nanofabricación de agujeros en la membrana de nitruro de Silicio con la técnica de Focused Ion Beam.

Figura 8.17.- Resultado de la litografía por FIB sobre la membrana de nitruro de silicio. Se pueden observar agujeros de radios inferiores a los 50 nm y los ensayos (en la parte superior izquierda) para obtener la dosis/ tiempo necesario para grabar todo el grosor de membrana.

Figura 8.18.- Fotografía del soporte utilizado para las evaporaciones de oro. Los cuadros rojos muestran las membranas litografiadas y las flechas azules indican donde van colocadas las muestras, bajo la membrana.

Figura 8.19.- Imagen de microscopia de fuerzas atómicas en la que se observan las mesetas de oro obtenidas y el halo de oro alrededor de éstas debido a la vibración del soporte-muestra durante la evaporación.

Figura 8.20.- (Izquierda) Esquema del proceso de litografía con nanostencil con evaporación direccional (por haz de electrones). **(Derecha)** Esquema del proceso de litografía con nanostencil con evaporación no direccional (por haz de electrones). Observar como los motivos no se ven bien definidos con este segundo tipo de evaporación.

Figura 8.21.- Resultado de la litografía por nanostencil o máscara de sombra. **(a, b, c, d)** Imágenes de litografía electrónica donde se observa la obtención de motivos de diámetro inferior a los 200 nm. **(e, f)** Imágenes de microscopia de fuerzas atómicas donde se observa como las mesetas tienen una altura de 30 nm y su perfil es totalmente abrupto.

Figura 8.22.- (Derecha) Geometría del sensor de AMR propuesto, donde H es el campo magnético aplicado y la medida de resistividad se realiza a partir del método de cuatro puntas. **(Izquierda)** Resultado obtenido sobre dispositivos basados en Ni, observando un estado de alta MR y otro de baja en función del campo aplicado y el ángulo entre H y la corriente.

Figura 8.23.- Resultado del lift-off sobre platino (500 Å) y aluminio (600 Å)

Figura 8.24.- Resultado del lift-off sobre cromo (15 Å), oro (500 Å) y Aluminio (800 Å).

Figura 8.25.- Resultado de la litografía electrónica con FOX 12 sobre Silicio.

Figura 8.26.- Resultado de la litografía electrónica con FOX 12 sobre LCMO

Figura 8.27.- Resultado de la litografía electrónica con FOX 12 sobre LCMO cubierto por SiO₂.

Figura 8.28.- Resultado final de los dos pasos de litografía electrónica sobre LCMO.

Figura 8.29.- Fotografía del montaje experimental de la muestra litografiada para las medidas de transporte.

Figura 8.30.- Medida sobre un motivo de 2 μm de **(a)** Voltaje de salida en función de la temperatura y **(b)** Voltaje de salida en función del campo magnético aplicado. Ambas medidas fueron realizadas a I=5 μA

Fig. A.1.- Corte transversal de un pulverizador catódico por radiofrecuencia planar.

Fig. A.2.- Fotografía de la cámara de pulverización catódica RF del ICMAB con todos sus elementos.

Fig. A.3.- Detalle del proceso de crecimiento donde se observa el calefactor incandescente (hilo de Cántal o Thermocoax comercial) y el plasma generado en el magnetrón.

Fig. A.4.- Modos de crecimiento. **(a)** Modo de capa a capa. **(b)** Modo de 3D. **(c)** Modo de Stranski-Krastanow y **(d)** Modo de step flow.

Fig. A.5.- MRD de Phillips de los SCT de la UB

Fig. A.6.- (Izquierda) Esquema de los ángulos de medida del difractor de 3 círculos. **(Derecha)** Esquema de la geometría utilizada.

Fig. A.7.- Barrido en área de una muestra de LCMO-STO (001) de 50 nm de grosor. Se puede observar como los dos picos aparecen en la misma Q_x , lo que indica que la capa esta totalmente tensionada sobre el sustrato.

Figura A.8.- Esquema de les posibles reflexiones en una capa fina.

Figura A.9.- Esquema del montaje experimental para realizar medidas de RXX a bajo ángulo.

Figura A.10.- (Derecha) Reflectometria a bajo ángulo para una muestra de LCMO- STO (001) (azul) y simulación de la curva con el paquete XOP IMD (rojo). Hacer notar la alto acuerdo entre los valores de la extrapolación directa y la simulación. **(Izquierda)** Reflectometria a bajo ángulo para una muestra de LCMO-STO-LCMO- STO (001) (rojo) y simulación de la curva con el paquete XOP IMD (azul). Hacer notar la alto acuerdo entre los valores de la extrapolación directa y la simulación.

Figura A.11.- (Izquierda) AFM del ICMA B capaz de trabajar en modo contacto, contacto intermitente y tapping así como realizar medidas en sensibilidad de corriente (Current Sensing). **(derecha)** Principio de funcionamiento de un AFM donde se observa la deflexión del cantilever y la consiguiente variación en la detección del fotodiodo.

Figura A.12.- (Izquierda) Modo contacto. **(Derecha)** Modo de contacto intermitente.

Figura A.13.- Montaje experimental utilizado para las medidas de corriente en capas finas de manganita.

Figura A.14.- Esquema de los modos de operación en las medidas presentadas en este capitulo. (a) Total electrón yield. (b) Fluorescencia yield.

Fig. A.15.- SQUID MPMS XL7 del Instituto de Ciència de Materials de Barcelona.

Fig. A.16.- (Izquierda) Estructura del sistema de detección del SQUID. **(Derecha)** Respuesta del sistema MPMS al desplazamiento de un dipolo por el interior de las bobines captoras.

Fig. A.17.- Montaje de les muestras al porta-muestras del PPMS donde se realizaron las medidas de transporte de este trabajo.

Fig. A.18.- Proceso litográfico con resina positiva y/o negativa.

Fig. A.19.- Máscaras para la fotolitografía; en campo claro y en campo oscuro.

Fig. A.20.- Esquema del proceso estándar de fotolitografía positiva utilizado para el patroneo de las muestras.

Fig. A.21- Fotografía de una muestra litografiada en configuración Hall donde se observan las pistas de LCMO los contactos de oro en sus extremos.

Figura A.22.- (Izquierda) Fotografía del Focused ion Beam de la plataforma de nanotecnología del PCB donde se observa el programa de control del equipo, la fuente de iones de Ga^+ y la de electrones. **(Derecha)** Esquema de la incidencia de los distintos haces sobre la muestra.

Figura A.23.- Fotografía del equipo SEM JEOL JSM-840 de SCT-UB utilizado

Figura A.24.- Fotografía del equipo de gravado físico (Reactive ion etching) usado en este trabajo.

Lista de tablas

Tabla 2.1.- Características básicas de la electrónica convencional, el magnetismo y la espintrónica.

Tabla 2.2.-Tipos de MR, año de su descubrimiento y orden de magnitud.

Tabla 3.1.- Parámetros de celda en el plano para los distintos materiales que formaran parte de este capítulo. Desajuste estructural entre el LCMO en forma másica y los distintos sustratos utilizados.

Tabla 3. 2.- Valores obtenidos a partir de los máximos y mínimos de la RRX, de la simulación con XOP-IMD y a partir de las imágenes de topografía de microscopia de fuerzas atómicas.

Capítulo 1

MOTIVACIÓN Y ORGANIZACIÓN DE ESTA TESIS

1.1.- Introducción

1.2.- Organización de esta tesis

1.3.- Bibliografía

Capítulo 1

MOTIVACIÓN Y ORGANIZACIÓN DE ESTA TESIS

1.1.- Motivación

En los últimos años, los óxidos complejos han atraído el interés de la comunidad científica debido al amplio abanico de propiedades físicas y posibilidades tecnológicas que ofrecen, tales como la ferroelectricidad, el ferromagnetismo o la superconductividad de alta temperatura crítica.

Por otra parte, la mejora de las técnicas de preparación de capas finas y los avances en los procesos de microfabricación han permitido el desarrollo de dispositivos magnetoelectrónicos tales como las válvulas de espín o las uniones túnel magnéticas [1,2]. Esto ha dado paso al nacimiento del prometedor campo de la llamada espintrónica en la que la utilización de los grados de libertad del espín electrónico se espera que permita el desarrollo y fabricación de nuevos dispositivos que mejoren las prestaciones y den nuevas funcionalidades a los dispositivos actuales [3].

El desarrollo de estos nuevos dispositivos de espín requiere la existencia de fuentes de electrones con polarización total de espín. En la naturaleza existen ciertos materiales que presentan esta propiedad de polarización total de los electrones de conducción. Estos materiales se denominan semimetales y entre ellos se encuentran

los óxidos de manganeso de estructura perovskita tales como el $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) o el $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ [4,5,6,7,8].

En este trabajo estudiaremos las propiedades del óxido semimetálico y ferromagnético de fórmula $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecido sobre sustratos monocristalinos de SrTiO_3 (STO) y de LaAlO_3 (LAO) en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) mediante la técnica de pulverización catódica por radiofrecuencia (RF-sputtering).

Estos materiales, derivados del compuesto LaMnO_3 , que es aislante y antiferromagnético, pueden convertirse en conductores y ferromagnéticos mediante la sustitución de una cierta fracción del catión trivalente (La) por otro divalente como el Ca, Sr, Ba... obteniendo la prolífica familia de las llamadas comúnmente manganitas de valencia mixta [9,10,11].

Las manganitas tienen fórmula general $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ y estructura cristalina de tipo perovskita donde R es un catión trivalente (por ejemplo: La, Pr o Nd) y D es un catión divalente. Para mantener la neutralidad de carga de este compuesto dopado, las manganitas presentan un estado de valencia mixta con una fracción nominal de $1-x$ de Mn^{3+} con una configuración electrónica $3d^4(t_{2g}(3)e_g(1))$ y una fracción, también nominal de x de Mn^{4+} con una configuración electrónica $3d^4(t_{2g}(3)e_g(0))$. En el nivel de dopaje de $x \sim 0.33$, la manganita de Calcio es ferromagnética y metálica debido a la interacción de los electrones itinerantes e_g a través del mecanismo de doble intercambio (DE) mediado por los oxígenos de la estructura [12,13]. Además, esta es la composición de más alta temperatura de Curie, T_C , de aquí que la hayamos elegido como objeto de estudio de esta tesis [14]. El $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ muestra un rico diagrama de fases magnético en función del nivel de dopaje y de la temperatura con una íntima relación entre el estado magnético y la conductividad [15,16]. En particular para $x \sim 0.33$ se obtiene el estado ferromagnético ligado con el metálico a bajas temperaturas y un estado paramagnético y aislante a altas temperaturas que promueve la llamada *magnetorresistencia colosal* (CMR) que presentan las manganitas [17].

1.2.- Organización de estas tesis

La fabricación y control de la calidad estructural y morfología superficial de las capas es un paso imprescindible e ineludible para la utilización de estos materiales en la implementación de dispositivos magnetoelectrónicos tales como las uniones túnel magnéticas (MTJ) [18,19,20,21,22,23,23]. Una excesiva rugosidad superficial puede dar lugar a multitud de problemas relacionados con el acoplamiento entre electrodos o la formación de cortocircuitos puntuales a través de la barrera aislante de las uniones

túnel magnéticas [24,25]. Por ello, parte importante de esta tesis se dedicará al análisis y control del proceso de crecimiento de las capas finas de LCMO sobre sustratos monocristalinos de SrTiO_3 (STO) o LaAlO_3 (LAO). Se pondrá de manifiesto como en capas de LCMO/ STO y en los primeros estadios de su crecimiento el modo de crecimiento predominante, en nuestras capas, es de capa a capa (layer by layer mode), dando lugar a una morfología de terrazas y escalones y por tanto obteniendo capas extremadamente planas. [26,27,28,29,30,31]. En cambio, veremos como el sistema LCMO/ LAO muestra un crecimiento tridimensional desde el comienzo lo que se reflejará en rugosidades más elevadas que las obtenidas en el sistema LCMO/ STO.

En esta tesis mostraremos algunos de los problemas y retos que aparecen en la fabricación de capas finas y heteroestructuras basadas en manganitas y que tienen efecto sobre la degradación de parámetros físicos importantes como la temperatura de Curie o la magnetización de saturación. Concretamente presentaremos resultados obtenidos sobre capas finas crecidas sobre monocristales de STO y LAO. En el caso del sistema LCMO/ STO trataremos de averiguar cual es el origen de esta degradación de propiedades y otros problemas asociados a la microestructura. Advertiremos como estos problemas se podrán solucionar en parte gracias a tratamientos térmicos de las capas finas en presencia de aire y a altas temperaturas y discutiremos si la reconstrucción estructural, la tensión estructural, el contenido en oxígeno o la segregación de carga en zonas de orden de carga pueden ser la causa. [32,33,34,35,36,37,38,39].

Por otro lado, un aspecto fundamental para la implementación de dispositivos basados en óxidos es la resistencia superficial y de las intercaras [40]. En esta dirección estudiaremos la resistencia de contacto entre la manganita y metales nobles con la ayuda de la microscopia de fuerzas atómicas trabajando en modo de sensibilidad de corriente (*current sensing*) [41,42,43]. Se detectará la presencia de una capa magnéticamente muerta que puede ser reducida hasta un orden de magnitud con tratamientos térmicos a alta temperatura en presencia de aire [44,45,46,47].

Por otro lado estudiaremos el comportamiento de las barreras túnel de STO crecidas sobre capas de LCMO (ver capítulo 7) [33,48,49] y observaremos como los datos extraídos de los ajustes de los datos experimentales están en muy buen acuerdo con los valores de anchura de barrera y de altura energética de la barrera reportados en la literatura.

Finalmente incluiremos un capítulo dedicado a las técnicas de litografía utilizadas para la fabricación de las nanoestructuras y que nos han permitido realizar los estudios de resistencia superficial de las capas finas de LCMO y de barrera de STO

[50,51,22,51]. Es importante destacar que si bien las técnicas de fabricación están perfectamente establecidas para su utilización en microelectrónica, básicamente en Si [52], su utilización en óxidos complejos esta prácticamente en sus primeras etapas de aplicación [47,53,54]. Por consiguiente se requerirá un gran esfuerzo para la implementación de las técnica de nanofabricación en capas finas de óxidos complejos.

1.3.- Bibliografía

- [1] J. Mathon and A. Umerski, *Physical Review B* **60**, 1117 (1999).
- [2] J. S. Moodera and P. Leclair, *Nature Materials* **2**, 707 (2003).
- [3] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [4] M. Browen, *Applied Physics Letters* **82**, 233 (2003).
- [5] Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid, *Physical Review B* **54**, R8357 (1996).
- [6] M. S. Osofsky, B. Nadgorny, R. J. Soulen, P. Broussard, M. Rubinstein, J. Byers, G. Laprade, Y. M. Mukovskii, D. Shulyatev, and A. Arsenov, *Journal of Applied Physics* **85**, 5567 (1999).
- [7] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Physical Review Letters* **81**, 1953 (1998).
- [8] W. E. Pickett and D. J. Singh, *Physical Review B* **53**, 1146 (1996).
- [9] G. Jonker, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [10] M. B. Salamon and M. Jaime, *Reviews of Modern Physics* **73**, 583 (2001).
- [11] J. Van Santen, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [12] C. Zener, *Physical Review* **81**, 440 (1951).
- [13] C. Zener, *Physical Review* **82**, 403 (1951).
- [14] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Reviews of Modern Physics* **70**, 1039 (1998).
- [15] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. W. Cheong, *Physical Review Letters* **75**, 3336 (1995).
- [16] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Physical Review B* **53**, R1689 (1996).
- [17] R. S. Freitas, J. F. Mitchell, and P. Schiffer, *Physical Review B* **72** (2005).
- [18] J. F. Bobo, L. Gabillet, and M. Bibes, *Journal of Physics-Condensed Matter* **16**, S471 (2004).
- [19] R. B. Praus, B. Leibold, G. M. Gross, and H. U. Habermeier, *Applied Surface Science* **139**, 40 (1999).
- [20] R. B. Scharag, *Applied Physics Letters* **77**, 15 (2000).
- [21] H. W. Zandbergen, S. Freisem, T. Nojima, and J. Aarts, *Physical Review B* **60**, 10259 (1999).

- [22] M. Kawasaki, M. Izumi, Y. Konishi, T. Manako, and Y. Tokura, *Materials Science and Engineering* **B63**, 49 (1999).
- [23] J. S. Moodera, J. Nowak, and R. J. M. van de Veerdonk, *Physical Review Letters* **80**, 2941 (1998).
- [24] L. M. B. Alldredge and Y. Suzuki, *Applied Physics Letters* **85**, 437 (2004).
- [25] B. D. Schrag, A. Anguelouch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Y. Lu, P. L. Trouilloud, A. Gupta, R. A. Wanner, W. J. Gallagher, P. M. Rice, and S. S. P. Parkin, *Applied Physics Letters* **77**, 2373 (2000).
- [26] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, S. Sena, B. Martinez, J. Fontcuberta, S. Nadolski, M. Wojcik, and E. Jedryka, *Journal of Applied Physics* **89**, 6686 (2001).
- [27] A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, Y. H. Li, T. Venkatesan, R. L. Greene, and A. J. Millis, *Physical Review B* **61**, 9665 (2000).
- [28] M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Applied Physics Letters* **73**, 2497 (1998).
- [29] F. Sanchez, I. C. Infante, U. Luders, L. Abad, and J. Fontcuberta, *Surface Science* **600**, 1231 (2006).
- [30] F. Sanchez, I. C. Infante, L. Abad, U. Luders, L. Balcells, B. Martinez, and J. Fontcuberta, *Thin Solid Films* **495**, 154 (2006).
- [31] B. Wiedenhorst, C. Hofener, Y. F. Lu, J. Klein, L. Alff, R. Gross, B. H. Freitag, and W. Mader, *Applied Physics Letters* **74**, 3636 (1999).
- [32] L. Abad, V. Laukhin, S. Valencia, M. Varela, L. Balcells, and B. Martinez, *Advances in Science and Technology* **52**, 81 (2006).
- [33] L. Abad, En preparacion (2007).
- [34] M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, and E. Jedryka, *Physical Review B* **66** (2002).
- [35] H. S. Choi, W. S. Kim, B. C. Nam, and N. H. Hur, *Applied Physics Letters* **78**, 353 (2001).
- [36] E. Dagotto, J. Burgy, and A. Moreo, *Solid State Communications* **126**, 9 (2003).
- [37] W. Prellier, M. Rajeswari, T. Venkatesan, and R. L. Greene, *Applied Physics Letters* **75**, 1446 (1999).
- [38] M. Sirena, N. Haberkorn, M. Granada, L. B. Steren, and J. Guimpel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-76**, 1171 (2004).
- [39] Y. Yamada, T. Kusumori, and H. Muto, *Journal of Applied Physics* **88**, 6678 (2000).
- [40] J. M. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor, *Science* **286**, 507 (1999).

- [41] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski, *Physical Review Letters* **8706** (2001).
- [42] F. Houze, R. Meyer, O. Schneegans, and L. Boyer, *Applied Physics Letters* **69**, 1975 (1996).
- [43] R. Kostecki and F. McLarnon, *Applied Physics Letters* **76**, 2535 (2000).
- [44] *Applied Physics Letters* **75**, 21 (1999).
- [45] L. Abad, B. Martinez, and L. Balcells, *Applied Physics Letters* **87**, **212502** (2005).
- [46] L. Abad, B. Martinez, S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, and L. Balcells, *Advances in Science and Technology* **52**, 87 (2006).
- [47] M. Bibes, B. Martinez, J. Fontcuberta, V. Trtik, F. Benitez, F. Sanchez, and M. Varela, *Applied Physics Letters* **75**, 2120 (1999).
- [48] H. Bea, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, K. Bouzehouane, E. Jacquet, S. Fusil, P. Paruch, M. Dawber, J. P. Contour, and A. Barthelemy, *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- [49] U. Luders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J. P. Contour, S. Fusil, J. F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, and A. Fert, *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- [50] D. Brambley, B. Martin, and P. D. Prewett, *Advanced Materials for optics and electronics* **4**, 55 (1994).
- [51] S. Y. Chou, *Proceeding of the IEEE* **85**, 652 (1997).
- [52] J. M. Madou, CRC Press LLC (2002).
- [53] M. Darques, M. Koubaa, R. Soulimane, A. M. Haghiri-Gosnet, P. Lecoœur, W. Prellier, and B. Mercey, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **584**, 34 (2005).
- [54] T. Arnal, R. Soulimane, A. Aassime, M. Bibes, P. Lecoœur, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, A. V. Khvalkovskii, A. K. Zvezdin, and K. A. Zvezdin, *Microelectronic Engineering* **78-79**, 201 (2005).

Capítulo 2

INTRODUCCIÓN

2.1.- Introducción

2.2.- Fenómenos magnetorresistivos

- 2.5.1.- Magnetorresistencia normal
- 2.5.2.- Magnetorresistencia anisotrópica
- 2.5.3.- Magnetorresistencia gigante
- 2.5.4.- Magnetorresistencia túnel
- 2.5.5.- Magnetorresistencia colosal.

2.3.- Perovskitas de manganeso de valencia mixta

- 2.3.1.- Estructura cristalina
- 2.3.2.- Estructura electrónica
 - 2.3.2.1.- Campo cristalino
 - 2.3.2.2.- Interacciones magnéticas
 - 2.3.2.3.- Semimetalicidad
 - 2.3.2.4.- Distorsión de Jahn- Teller y orden orbital en manganitas
- 2.3.3.- Diagrama de fases magnético.

2.4.- Crecimiento de capas finas y heteroestructuras

- 2.4.1.- Desajuste de los parámetros de red
- 2.4.2.- Heteroestructuras de manganita
- 2.4.3.- Crecimiento de uniones túnel magnéticas.
 - 2.4.3.1.- Crecimiento de heteroestructuras para la fabricación de uniones túnel magnéticas
 - 2.4.3.2.- Propiedades de la TMR en uniones túnel magnéticas basadas en manganita

2.5.- Bibliografía

Capítulo 2

INTRODUCCION

2.1.- Introducción

Los descubrimientos de fenómenos como la magnetorresistencia gigante (GMR) en el 1988 [1] en multicapas de Fe-Cr, de la magnetorresistencia túnel (TMR) en 1975 [2,3] en sistemas de Fe/Ge/Co o de la magnetorresistencia colosal (CMR) en manganitas [4,5,6,7], abrieron un nuevo abanico de expectativas de nuevas aplicaciones y de dispositivos basados en los efectos asociados al espín electrónico.

Numerosos estudios se han encaminado a partir de esos descubrimientos, a la utilización del espín electrónico como variable de control para el desarrollo de dispositivos magnetoelectrónicos en sustitución, y en algunos casos como complemento, de la carga electrónica. Este proceso dio lugar al nacimiento de la llamada espintrónica que ha generado enormes expectativas en lo referente a la implementación en la industria de nuevos dispositivos magnetoelectrónicos y con nuevas funcionalidades.

La utilización conjunta de las variables carga y espín ha de permitir el desarrollo de dispositivos que aprovechen conjuntamente las ventajas de una propiedad y de la otra. Por un lado la rapidez de respuesta de los circuitos electrónicos y por otro, la no volatilidad y bajo consumo de las memorias magnéticas [8,9,10,9,11]. En la tabla 2.1 se muestran las distintas funcionalidades de la electrónica convencional respecto a el magnetismo y la espintrónica que englobaría las dos anteriores [12,13,14].

	ELECTRONICA CONVENCIONAL	MAGNETISMO	ESPINTRÓNICA
TRANSMISOR	carga	imanación	espín
CONTROL	campo eléctrico	campo magnético	campo magnetico o corriente polarizada
DETECCIÓN	corriente o tensión	elemento externo	corriente o tensión

Tabla 2.1.- Características básicas de la electrónica convencional, el magnetismo y la espintrónica.

Entre otros dispositivos de espín que han atraído un interés creciente por la comunidad científica se encuentran las uniones túnel magnéticas (MTJ) debido a su posible implementación en memorias RAM magnetorresistivas (MRAM) [15,16]

La TMR fue descubierta por M. Jullière en 1975 [2], midiendo un 14% de magnetorresistencia a una temperatura de 4.2 K para una unión de Fe/Ge/Co tal como se muestra en la figura 2.1 (a). Durante décadas, fue imposible igualar o superar este valor medido por M. Jullière, aunque, en 1982, S. Maekawa y U. Gäfvert [17] reportaron un 2% de TMR a baja temperatura sobre el sistema Ni/NiO/Co. Si bien este 2% no alcanzó el valor de 1975, este resultado se correlacionó con el comportamiento histerético de los electrodos, demostrando como el fenómeno magnetorresistivo viene dado por el alineamiento relativo de los dos electrodos de la unión (ver apartado 2. 2. 4). En 1995, dos décadas después del descubrimiento original de la TMR, J. S. Moodera et al. y T. Miyazaki et al. reportaron, de forma independiente, las primeras medidas a temperatura ambiente de TMR, obteniendo valores mayores al 10 % [3,18]. En la figura 2. 1 se muestra la medida en el caso de uniones de CoFe/Al₂O₃/Co [3].

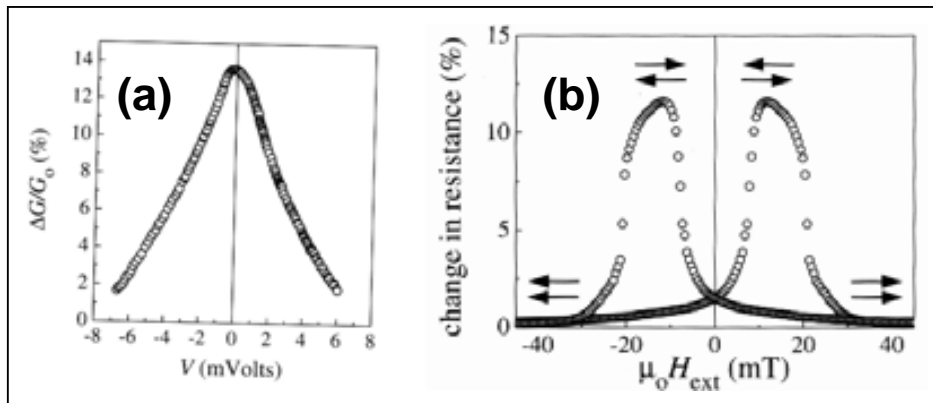


Figura 2.1.- (a) Magnetorresistencia diferencial ($\Delta G/G_0(V=0)$) en función del voltaje aplicado medida por M. Jullière a T= 4.2 K sobre el sistema Fe/Co/Fe. [2]. (b) 10% de magnetorresistencia medida por J. S. Moodera a temperatura ambiente sobre una union CoFe/Al₂O₃/Co a [3].

Para el desarrollo de dispositivos magnetorresistivos con altas funcionalidades y basados en el espín electrónico, es necesario contar con fuentes de corriente con alta polarización de espín. En este marco es donde se espera que las manganitas de valencia mixta (ver 2. 3) puedan jugar un papel muy relevante, puesto que son materiales ferromagnéticos con una temperatura de Curie cercana a la ambiente y

poseen una polarización de espín ideal del 100% (son semimetálicos). Esta semimetalicidad se produce cuando solamente una orientación de espín se encuentra presente en el nivel de Fermi (ver apartado 2. 3. 2. 2).

Se ha predicho que distintos compuestos son semimetálicos:

- Compuestos de Heusler como el NiMnSb o el Co₂MnSi.
- Óxidos como el CrO₂, el Fe₃O₄ o las manganitas de valencia mixta como el La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (**LSMO**) o el La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ (**LCMO**).
- Compuestos de estructura pirita como el Co_xFe_{1-x}S₂.

Sin embargo, sólo tenemos constancia experimental del carácter semimetálico de alguno de estos compuestos, en particular del LSMO [19], el LCMO aunque con temperatura de Curie inferior a la anterior, el NiMnSb [20] y el CrO₂ [21]. Es importante destacar que se han alcanzado algunos progresos en la fabricación de uniones túnel de estos semimetales, aunque con valores de TMR inferiores a las esperadas. Esto, comúnmente, se ha atribuido a la dificultad intrínseca generada en el crecimiento en forma de capa fina de estos óxidos complejos (ver 2. 6. 3. 1).

Como máximo hito se han medido valores de TMR, a baja temperatura, del 400% (que implica una polarización de espín del 80%) en uniones de La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/SrTiO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃, La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/PrBaCu_{2.8}Ga_{0.2}O₇/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ o La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/CeO₂/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ [22,23]. Valores similares han sido obtenidos por M.H. Jo [24,25] que, en el año 2000, estudió los sistemas La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃/NdGaO₃/La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ y La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃/NdGaO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ midiendo una TMR también del 400%.

Pese a que el LCMO y el LSMO no hayan resultado completamente semimetálicos experimentalmente, hasta ahora, son los materiales en que más alta polarizaron de espín se ha reportado y, asociado a esto, la más alta magnetorresistencia túnel al ser implementados en MTJ's.

Debido al trabajo que resta por hacer en este campo, en esta tesis se estudiará esencialmente el LCMO en forma de capa fina sobre sustratos de SrTiO₃ y LaAlO₃ para intentar comprender y/o controlar los fenómenos que juegan un rol importante en las manganitas de valencia mixta. La segregación de fases, el efecto de la tensión entre la capa y el sustrato o el impacto de los recocidos a alta temperatura en las propiedades eléctricas y de transporte serán algunos de los puntos a tratar.

De la misma manera, en esta tesis, se describirán efectos relacionados con la resistencia superficial de las muestras, pues es este un punto clave a la hora de implementar estas capas finas en dispositivos magnetoelectrónicos.

Antes de entrar en profundidad en los resultados experimentales y su discusión, en este capítulo, daremos algunas de las ideas básicas necesarias para la

comprensión de los mecanismos físicos que conviven en las manganitas de valencia mixta, empezando por su estructura cristalina y electrónica, para pasar, posteriormente a describir distintos fenómenos de importancia para el desarrollo de esta tesis.

2.2.- Fenómenos magnetorresistivos

En esta sección se definirán algunos de los tipos de magnetorresistencia (MR) y se explicarán brevemente los fenómenos físicos que les dan explicación, poniendo ejemplos en cada uno de los casos.

2.2.1.- Magnetorresistencia normal (MR)

La magnetorresistencia (**MR**) es un efecto ligado a las fuerzas de Lorentz que experimentan los portadores de carga en los materiales metálicos al ser sometidos a campos magnéticos (**H**), y que se traduce en un cambio de la resistencia eléctrica. Se define como el cambio relativo de la resistencia con y sin campo magnético aplicado según la relación (2. 1) siguiente.

$$\boxed{MR = \frac{R_{(H)} - R_{(H=0)}}{R_{(H=0)}}} \quad \text{o} \quad \boxed{MR = \frac{R_{(H)} - R_{(H=0)}}{R_{(H)}}} \quad (2.1)$$

En el primer caso la MR esta limitada al 100% y en el segundo caso puede exceder este valor.

2.2.2.- Magnetorresistencia anisotrópica (AMR)

Este efecto magnetorresistivo se da, entre otros, en metales de transición ferromagnéticos, tanto en forma de capa fina como en estado masivo. Este efecto fue descubierto en 1857 por W. Thomson pero se ha tenido que esperar casi un siglo para que esta propiedad pueda ser utilizada en sensores de campo magnético [26,27,28] (ver apartado 8. 5). Típicamente y para el caso de capas finas ferromagnéticas, la magnetorresistencia anisotrópica (**AMR**) puede alcanzar valores entre el 1 y el 2% [29].

La AMR consiste en la diferencia de resistividad local en un material magnético cuando la corriente circula paralelamente (ρ_{xx}) o perpendicularmente (ρ_{xy}) a su imanación local. En la mayoría de los casos, $\rho_{xx} > \rho_{xy}$ y normalmente se representa como la diferencia normalizada tal como muestra la relación (2. 2).

$$AMR = \frac{\rho_{xx} - \rho_{xy}}{\frac{1}{3}\rho_{xx} - \frac{2}{3}\rho_{xy}} \quad (2.2)$$

2.2.3.- Magnetorresistencia gigante (GMR)

Este efecto fue descubierto por Baibich et al. en el 1988 [1] en sistemas multicapas de Fe/ Cr obteniendo un valor de aproximadamente un 80% a baja temperatura (4.2 K) (figura 2. 2). El principio físico que rige este efecto se basa en el hecho de que los electrones con diferente orientación de espín son difundidos de manera distinta en el interior de las capas ferromagnéticas o en sus intercaras, por tanto la resistencia de la heteroestructura depende de la orientación relativa de las imanaciones de las distintas capas ferromagnéticas.

Este mismo efecto ha estado también observado en distintos sistemas granulares basados en Fe, Co o Ni o en sus aleaciones con Cu o Ag [30,31,32].

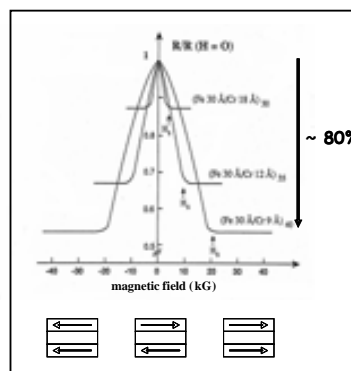


Figura 2.2.- Medida sobre el sistema de multicapas Fe/ Cr alcanzando una GMR del 80% de magnetorresistencia [16].

2.2.4.- Magnetorresistencia túnel (TMR)

Es un efecto magnetorresistivo que aparece en sistemas del tipo ferromagnético/ aislante/ ferromagnético (**FM/I/FM**) donde los electrodos ferromagnéticos tienen coercitividads distintas y están separados por una capa aislante extremadamente delgada [24,25]. Los electrones atravesarán la barrera aislante por efecto túnel manteniendo la dirección del espín. Por tanto, la probabilidad túnel dependerá de las orientaciones relativas de las magnetizaciones en cada uno de los electrodos y con ello la resistencia medida (ver figura 2. 1 (b)) [3]. En la figura 2. 3 se esquematiza este efecto túnel a través de una barrera aislante.

Se han propuesto estas estructuras como unas de las mejores candidatas para la implementación de dispositivos de almacenamiento de información de forma no volátil¹.

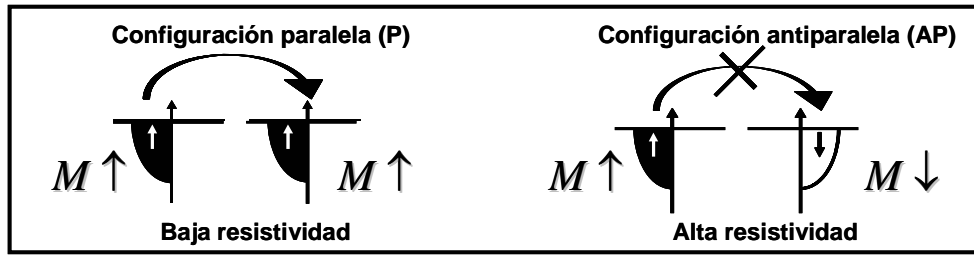


Figura 2.3.- Esquema en el que se muestra el estado de alta y baja resistividad para la TMR en función de la orientación relativa de las imanaciones de los electrodos ferromagnéticos.

2.2.5.- Magnetorresistencia colosal (CMR)

Es un efecto magnetorresistivo intrínseco que aparece en ciertos materiales en los que existe una fuerte correlación entre las propiedades magnéticas y las de transporte eléctrico. Algunos ejemplos de sistemas en los que se da la CMR son, entre otros, las perovskitas de manganeso de valencia mixta [4], los pirocloros o las dobles perovskitas [33]. En estos materiales semimetálicos, el enorme cambio de resistencia que se observa es debido a la existencia de una transición metal-aislante cuya posición en temperatura puede modularse mediante la aplicación de un campo magnético externo (ver figura 2. 4).

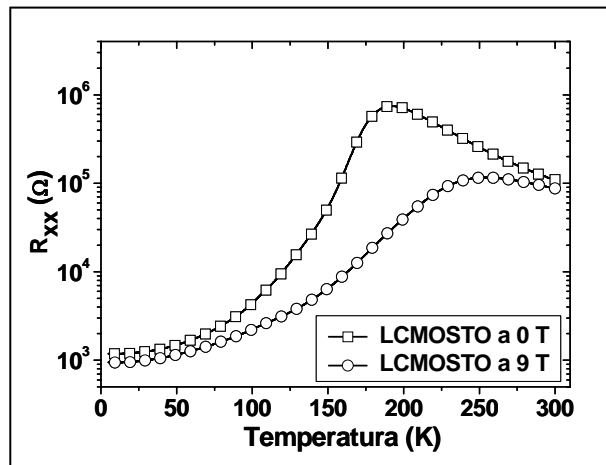


Figura 2.4.- Medida de resistencia a 0 y 9T para una capa fina de LCMO/STO de 50 nm de grosor.

Cabe señalar, que este efecto magnetorresistivo no tiene grandes aplicaciones tecnológicas debido, principalmente, a la necesidad de aplicación de altos campos magnéticos para obtener grandes cambios en la resistencia eléctrica.

¹ Volátil; la información almacenada no se pierde cuando la potencia suministrada al dispositivo se interrumpe

A modo de resumen daremos ordenes de magnitud a los efectos magnetorresistivos descritos anteriormente:

TIPO DE MR	AMPLITUD	DESCUBRIMIENTO
MR NORMAL	1% A 5T	principios del siglo XX
AMR	1% A 10 Oe	años 30
GMR	> 20% a 10 Oe	1988
TMR	>40% a 10 Oe	1975
5	>10exp(5) a baja T	1994

Tabla 2.2.-Tipos de MR, año de su descubrimiento y orden de magnitud.

2.3.- Perovskitas de manganeso de valencia mixta

2.3.1.- Estructura cristalina

Los óxidos de manganeso de fórmula general $R_{1-x}D_xMnO_3$ presentan una estructura cristalina muy cercana a la de las perovskitas cúbicas de fórmula ABO_3 como el $SrTiO_3$ o el $LaMnO_3$. En la estructura perovskita ideal, R es un catión trivalente (como el La^{3+}) que ocupa el centro de un cubo, D uno divalente (como el Ca^{2+} o el Sr^{2+}) que puede sustituir al anterior en una proporción x y los cationes de Mn ocupan los vértices del cubo rodeados por un entorno octaédrico de oxigenos (ver figura 2. 5).

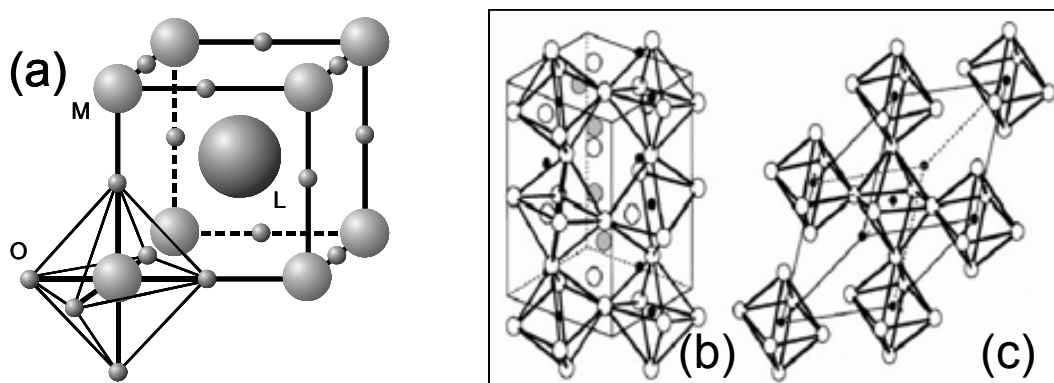


Figura 2.5.- (a) Celda unidad de la estructura perovskita ideal. Para el caso $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, el Mn ocupa los vértices del cubo en coordinación octaédrica con los oxigenos y el La o el Ca ocupan la posición central del cubo. (b) Estructura rómbica de la perovskita y (c) Estructura romboédrica de la perovskita.

Por razones geométricas, es decir, dependiendo de las relaciones entre los radios iónicos de los elementos que la integran, la estructura perovskita ideal puede verse alterada. Esta relación se cuantifica mediante el llamado *factor de tolerancia* [34,35] que viene definido por la relación (2. 3).

$$t = \frac{r_{Mn} + r_O}{\sqrt{2}(r_A + r_O)} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{Mn-O}} \quad (2.3)$$

Donde r_i es el radio atómico de la especie atómica y d_{i-j} es la distancia entre los átomos i y j . En el caso de dos diferentes cationes A, como en el caso $R_{1-x}D_xMnO_3$, R_A será el radio medio ponderado con la densidad de cada uno de los cationes.

Para $t = 1$, se cumplen las condiciones geométricas de la estructura perovskita ideal (figura 2.5 (a)), por tanto los ángulos Mn-O-Mn serán de 180° .

Si $t < 1$, obtendremos una estructura perovskita distorsionada en la que se produce la rotación de los octaedros de Mn, dando lugar a estructuras distorsionadas como por ejemplo la rómbica ($a \neq b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) o la romboédrica ($a = b = c$ y $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) tal como muestran las figuras 2. 5 (b y c).

Tal como expondremos en el apartado 2. 4, este efecto de distorsión de los enlaces **Mn-O-Mn** tendrá gran influencia en las propiedades magnéticas y de transporte de estos óxidos complejos, frustrando el mecanismo de doble intercambio y con ello aumentando la tendencia a la separación de fases y a la localización de carga (ver 2. 4. 3) [36,37,38].

2.3.2.- Estructura electrónica

2.3.2.1.- Campo cristalino

Los niveles $3d$ ($l=2$) de los iones de Manganese aislados presentan una degeneración orbital de 5 ($m=2, 1, 0, -1, -2$) tal como muestra la figura 2. 6 (a). Como podemos advertir en la figura 2. 6 (b), en un sólido y debido a que su *campo cristalino* genera una interacción Coulombiana espacialmente inhomogénea, este estado de degeneración se desdobla en un doblete (e_g) y un triplete (t_{2g}) para cada orientación de espín (figura 2. 6 (b)). En la literatura se pueden encontrar valores típicos del desdoblamiento (ΔE_{ex}) del campo cristalino para el $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ de 1,5 eV [39,40,41].

Es importante advertir que el campo cristalino tiene una intensidad menor que el producido por la interacción de intercambio ($\Delta_{ex}(J_H)=2.5 - 3.5$ eV) que da lugar a la apertura de un gap considerable entre los estados de espín up y espín down. El desdoblamiento posterior de niveles debido a la interacción de campo cristalino da lugar a la aparición de un triplete t_{2g} y un doblete e_g .

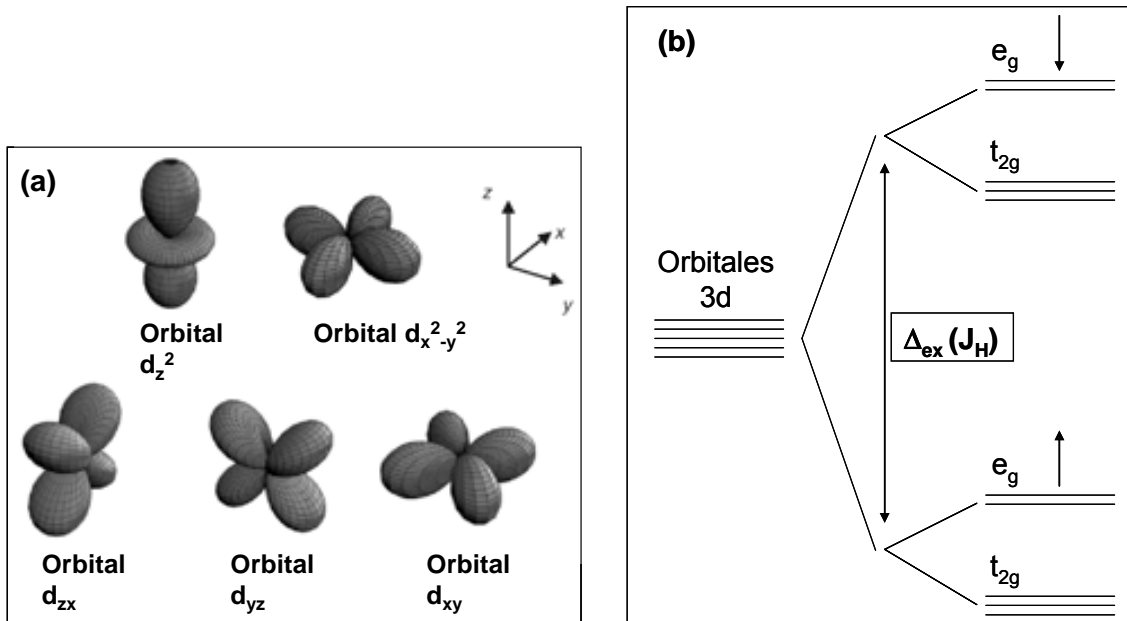


Figura 2.6.- (a) Representación esquemática para la densidad electrónica de los orbitales d. (b) Representación esquemática de los niveles energéticos del ión Mn. El desdoblamiento ΔE_{ex} también llamado acoplo de Hund (J_H) separa el espín up y down en dos bandas. En un sólido, el campo cristalino, rompe parcialmente la degeneración de los orbitales 3d en los subniveles e_g (doblete) y t_{2g} (tripleto).

En el compuesto padre de la familia de las manganitas, el LaMnO_3 , los cuatro electrones d del Mn^{3+} se sitúan en los niveles de mínima energía t_{2g} (\uparrow) (3 electrones) y e_g (\uparrow) (1 electrón). La presencia de este único electrón en el nivel e_g provoca la ruptura espontánea de la degeneración de dicho subnivel (efecto Jahn-Teller) pasando dicho electrón a ocupar el subnivel de mínima energía (ver apartado 2. 3. 2. 3). En la perovskita LaMnO_3 , todos los subniveles e_g de energía mínima estarán ocupados por lo que este material será aislante y antiferromagnético.

Mediante la sustitución de algunos iones (x) de La^{3+} por un catión divalente (Ca^{2+} , Sr^{2+} ...) se puede conseguir dopar el compuesto padre con huecos, pasando a tener un sistema ferromagnético y metálico del tipo $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$. Al dopar el compuesto padre una proporción x con un catión divalente y con el fin de mantener la neutralidad de carga del compuesto dopado se genera un estado de valencia mixta en el manganeso, pasando éste a tener una mezcla de $(1-x)$ de Mn^{3+} y x de Mn^{4+} . En este estado de valencia mixta se generan pues x huecos en el subnivel e_g con lo que la conducción pasa a ser posible y el sistema dopado se comporta como metálico. Además, y puesto que los portadores de carga tienen la misma dirección de espín (e_g (\uparrow)) tenemos un sistema con polarización total de espín, es decir, un material semimetálico [42,43].

2.3.2.2.- Interacciones magnéticas

Interacción de súper intercambio

Para explicar toda la rica fenomenología que presentan las manganitas, hay que tener en cuenta la existencia de interacciones indirectas tales como las interacciones de superintercambio entre los iones de manganeso, de carácter antiferromagnético. El Hamiltoniano que describe dicha interacción viene dado por la relación (2. 4) [44,45].

$$H_{AF} = -J_{AF} \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2. 4)$$

Siendo S_i , S_j los espines de los manganesos primeros vecinos y J_{AF} es el parámetro que describe la intensidad de la interacción antiferromagnética.

Así pues, el comportamiento magnético de las manganitas puede describirse mediante una competición entre el superintercambio de carácter antiferromagnético (AF) y el doble intercambio (DE) de carácter ferromagnético (FM).

Interacción de doble intercambio

En las manganitas de valencia mixta existe una fuerte correlación entre las propiedades eléctricas y de transporte debido a que son los mismos electrones $3d$ los que participan en la conducción y median las interacciones magnéticas. Así pues se observa que el estado de orden ferromagnético se corresponde con un estado de carácter semimetálico mientras que por encima de la temperatura de transición el estado paramagnético se corresponde con otro de carácter semiconductor o aislante. Por otro lado, la aplicación de un campo magnético externo potencia las correlaciones ferromagnéticas facilitando la transición al estado ferromagnético a más alta temperatura y por tanto la transición aislante-metal que lleva emparejada. Este es el origen de la CMR observada en estos materiales.

Con el fin de explicar la estrecha correlación entre metalicidad y ferromagnetismo, en 1951, Zener propuso el mecanismo de doble intercambio (DE) [36,37]. Dada la distancia entre manganesos adyacentes en la estructura perovskita, el solapamiento entre los orbitales d del manganeso es prácticamente nulo por lo que la interacción directa entre ellos es pequeña. Zener introdujo la idea de que la interacción entre manganesos podía explicarse mediante la existencia de un mecanismo de transferencia de carga. Esta transferencia se realizaría a través de los oxígenos

situados entre los Mn^{3+} y los Mn^{4+} . Este proceso se esquematiza en la figura 2. 7 y se le denominó doble intercambio (DE).

Tal y como puede apreciarse en la figura 2. 7, esta transferencia de carga sólo puede darse cuando los espines de los dos manganesos son paralelos, es decir, cuando existe un ordenamiento ferromagnético. Así pues queda claro el porque de la estrecha correlación entre las propiedades de transporte eléctrico y las propiedades magnéticas observada en las manganitas de valencia mixta.

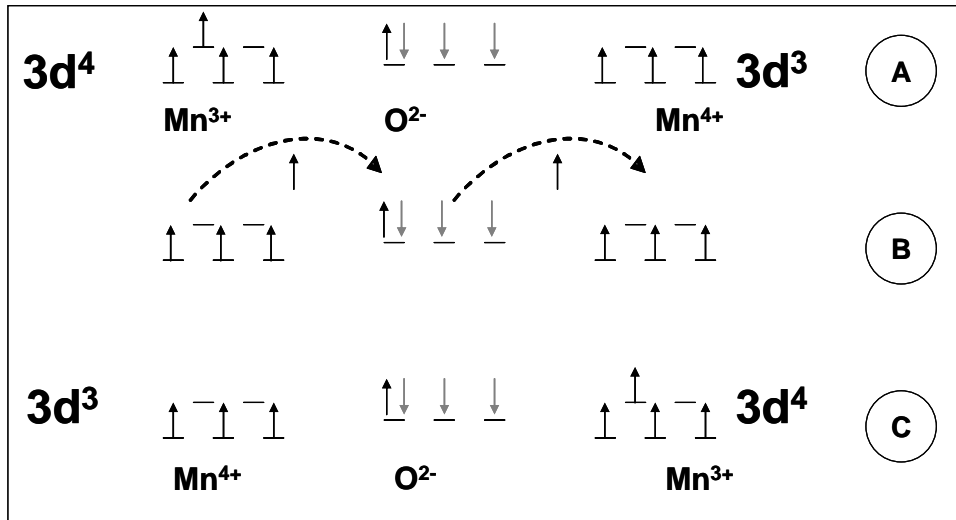


Figura 2.7.- (a) Estado inicial del mecanismo de doble intercambio, (b) estado de transferencia simultánea virtual entre el $Mn^{3+}/O^{2-}/Mn^{4+}$ y (c) estado final.

Las configuraciones $Mn^{4+}-O^{2-}-Mn^{3+}$ y $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ tienen la misma energía en el estado ferromagnético y son además el estado de más baja energía, por tanto, el más favorable a baja temperatura. Este estado resonante entre las dos configuraciones, favorece la deslocalización del electrón e_g entre los dos iones dando lugar a una interacción ferromagnética efectiva.

Es importante hacer destacar que la transferencia electrónica en la que se basa el DE se puede ver más o menos favorecida dependiendo de los ángulos Mn-O-Mn [46,46]. Tal como demostró De Gennes en 1960 [47], la relación que tiene en cuenta esta dependencia se puede escribir como:

$$t_{ij} = t_{ij}^0 \cos \frac{\theta_{ij}}{2} \quad (2.5)$$

Donde t_{ij} depende de la integral de transferencia t_{ij}^0 corregida por un término que depende del ángulo (θ_{ij}) entre los espines de los manganesos adyacentes i y j .

Generalmente es aceptado que debido a su extrema simplicidad, el modelo de doble intercambio no es capaz de explicar todas las propiedades de las manganitas. Por ejemplo, este modelo no es capaz de dar explicación al estado antiferromagnético

(AF) y aislante (I) que da lugar al orden orbital o orden de carga (CO/ OO) como en el caso del $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ o que el dopaje óptimo (de máxima T_C) se dé para $x=0,3$ en vez de para $x=0,5$ tal como predeciría el modelo.

2.3.2.3.- Semimetalicidad

En la electrónica convencional, basada en la carga del electrón, existen dos canales de conducción, el correspondiente a los portadores mayoritarios y el correspondiente a los minoritarios [48]. Generalmente, en el nivel de Fermi, la densidad de estados poblados de estas dos bandas es la misma pero existen ciertos elementos o compuestos que presentan una banda más poblada que la otra (ver figura 2. 8). Al exceso de portadores de una banda respecto a la otra (en tanto por ciento) se le denomina *polarización de espín*.

En algunos casos excepcionales, tal y como hemos visto en el caso de las manganitas, puede existir una clara separación entre las bandas de espín up y espín down. De este modo todos los portadores de carga libre tendrán la misma orientación de espín, dando lugar a una corriente con polarización total de espín tal como ocurre en las manganitas de valencia mixta.

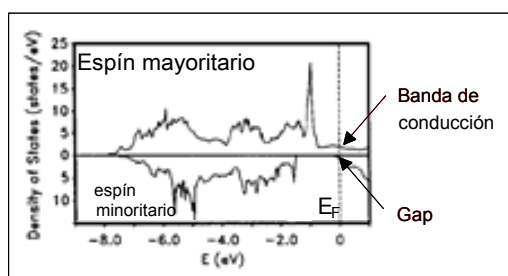


Figura 2.8.- Cálculo de la densidad de estados para el LCMO óptimamente dopado [43].

2.3.2.4.- Distorsión de Jahn-Teller y orden orbital en manganitas

Es bien conocido que el ión Mn^{3+} es un ión que presenta un fuerte efecto Jahn-Teller, por tanto es de esperar que dicho efecto juegue un papel relevante en la física de las manganitas de valencia mixta [49].

En sistemas concentrados y para disminuir la energía total del sistema, la distorsión Jahn Teller (JT) [50] genera el desdoblamiento de los subniveles e_g y t_{2g} mediante una distorsión del entorno del Mn (octaedro de oxígenos, MnO_6) (ver figura 2. 9). En el caso de las capas finas de manganita, el desacoplo de los parámetros de red entre la capa fina y el sustrato puede dar lugar a la aparición de fuertes tensiones estructurales. Estas tensiones pueden inducir deformaciones del octaedro MnO_6

similares a las producidas por el efecto de Jahn-Teller intrínseco [36,37,26]. Estas distorsiones, ya sean de origen intrínseco o extrínseco producen una disminución de la simetría pasando ésta a ser pseudocúbica y dando lugar a la ruptura de la degeneración de los niveles de los orbitales 3d del Manganeso (ver figura 2. 9) [50,51]. Evidentemente estas distorsiones del octaedro MnO_6 afectan a los ángulos y las distancias de enlace Mn-O-Mn por lo que el mecanismo de doble intercambio puede verse afectado seriamente. Además, estas distorsiones estructurales tipo J-T, al sumarse al efecto J-T intrínseco pueden potenciar la separación de los niveles energéticos favoreciendo la localización de los electrones e_g y por tanto la segregación de fases electrónica y la aparición de fases aislantes.

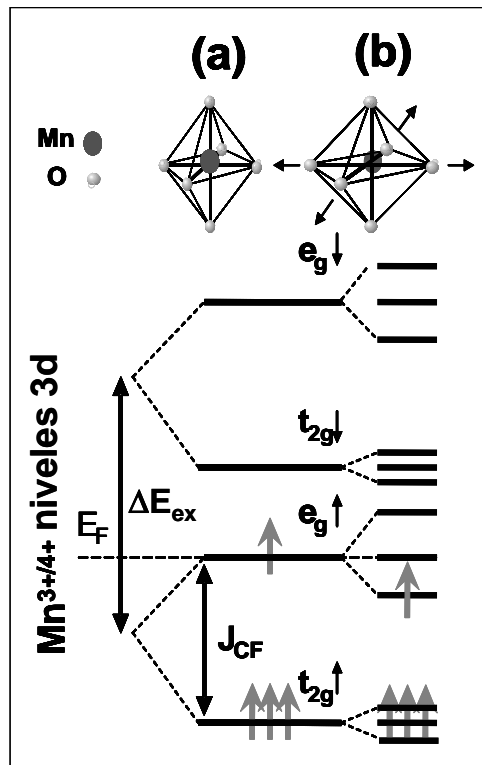


Figura 2.9.- Representación esquemática para la densidad electrónica de los orbitales d en los que se muestra la distorsión generada por el campo cristalino (ver 2. 3. 1) y la generada por Jahn-Teller.

El efecto de la tensión estructural en capas delgadas de manganita ha sido estudiado por diversos autores poniendo de manifiesto su importante efecto sobre las propiedades magnéticas y de transporte del LCMO [52,53,54,55,56,57,58,59]. En este ámbito, es importante destacar que el estado de tensiones no solamente depende del desajuste estructural entre la capa fina y el sustrato sino también de las condiciones de crecimiento de éstas.

En el caso en que los parámetros de red en el plano del sustrato sean mayores que los de la capa fina, tal como sucede en las capas de LCMO crecidas sobre STO, la capa estará sometida a una tensión biaxial en el plano (ver capítulo 3). Esta tensión

inducirá un orden de los orbitales x^2-y^2 en el plano y de los orbitales $3z^2-r^2$ a lo largo del eje perpendicular al plano, reduciendo, así, la simetría del entorno. Es decir, se generará una distorsión similar a la producida por el efecto de JT intrínseco, favoreciendo la localización electrónica y la aparición de estados con carácter aislante y antiferromagnético [60,61,62].

En cambio, en el caso de que las tensiones en el plano sean de carácter compresivo, como en el caso del LCMO crecido sobre LAO se ha observado una mayor estabilidad de las fases de carácter metálico y ferromagnético [60,61,62].

Obviamente, esto tendrá implicaciones muy importantes en la competición entre los mecanismos de doble intercambio ferromagnético (FM) y superintercambio (AF) favoreciendo, en capas finas tensionadas, la aparición de estados antiferromagnéticos (AF) que convivan con los estados puramente ferromagnéticos. Este efecto fue evidenciado por primera vez por Y. Konishi et al. en capas finas coherentemente tensionadas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) [63]. Por otro lado, estudios teóricos del diagrama de fases del LSMO en función de la distorsión tetragonal estructural², claramente indicaron que el estado orbital desordenado correspondiente al estado FM se hace inestable con respecto a los estados orbitales ordenados AF de tipo A y C al aumentar el grado de distorsión [61].

Para el caso del LaMnO_3 , uno de los más simples óxidos no dopados de la familia de las manganitas, la configuración más estable es aquella en la que los orbitales d_z^2 se alinean alternativamente en las direcciones x e y (figura 2. 10), dando lugar al llamado *orden orbital* (OO) [64].

En el caso de las perovskitas dopadas, tipo $\text{R}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ (ver apartado 2. 3. 1), la fase de CO-OO (orden de carga-orden orbital) tiende a ser estable en las situaciones en que el nivel de dopaje (x) coincida con un número racional de periodicidad de la red cristalina ($x = 1/2, 1/4, \dots$) [65,36]. Sin embargo puede aparecer en un rango mucho mayor cuando el ancho de banda (w) es pequeño [66]. En el caso del LCMO con un w intermedio, el estado orbital desordenado FM es estable en un gran rango de x ($0,2 < x < 0,5$) [66,33], por tanto, en este caso, no está bien establecido como el estado de OO/OC puede aparecer para capas finas epitaxiales, homogéneamente tensionadas y con $x = 1/3$, aun considerando el efecto de la tensión estructural. A modo de ejemplo, en el caso del LSMO a nivel de dopaje $x = 1/3$, la transición del estado FM-M al AF-I de tipo A ocurre para valores de $c/a = 0,96$ [63]. Este grado de distorsión es bastante mayor de lo que se ha conseguido experimentalmente [26].

² La distorsión tetragonal es el ratio entre el parámetro de celda fuera del plano y en el plano, i. e. c/a .

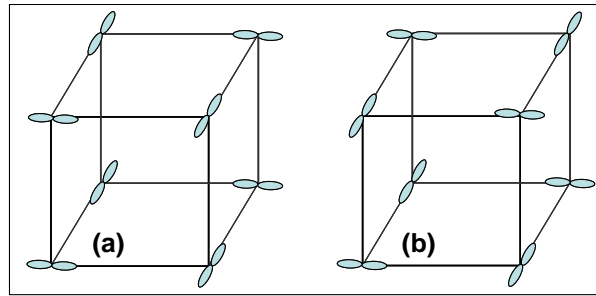


Figura 2.10.- Dos diferentes tipos de orden orbital para las manganitas cúbicas; caso del LaMnO_3 . (a) En fase y (b) en contrafase.

Tal como veremos en el capítulo 5 de esta tesis, para el nivel de dopaje de 0.33, la aparición de un estado de OO será un echo demostrado empíricamente tanto con medidas de absorción de rayos X (XAS) como con medidas de espectroscopia en pérdida de energía de electrones (EELS).

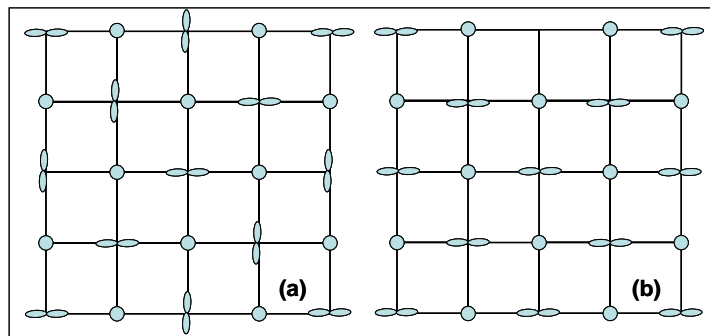


Figura 2.11.- Estados de orden de carga o orbital (CO/OO) para las manganitas semidopadas, los círculos denotan los iones de Mn^{4+} y las distribuciones de densidad electrónica son las del Mn^{3+} . (a) Fase de OO (estructura CE) (b) fase de OO alternativa ocupada completamente con Mn^{3+} .

2.3.3.- Diagrama de fases magnético

Dada la extrema riqueza de fenómenos concurrentes en las manganitas como la competición de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas, las transiciones de fase metal – aislante, la segregación de fases eléctrica [67,67,68,69] o el orden orbital, etc. el diagrama de fases magnético en función del grado de dopaje, x , es de una gran riqueza y complejidad. En la figura 2. 12 se muestran los diagramas de fases magnético para los compuestos LCMO y LSMO en función de su nivel de dopaje [70].

El intervalo más interesante desde el punto de vista tecnológico es el rango comprendido entre $0,2 < x < 0,5$ en el que la manganita presenta un comportamiento paramagnético y aislante (I) por encima de T_C y ferromagnético y metálico (M) por debajo de ésta. Esta transición puede ser estimulada con la ayuda de un campo magnético dando lugar, como ya se ha comentado en apartados anteriores, al fenómeno de la CMR.

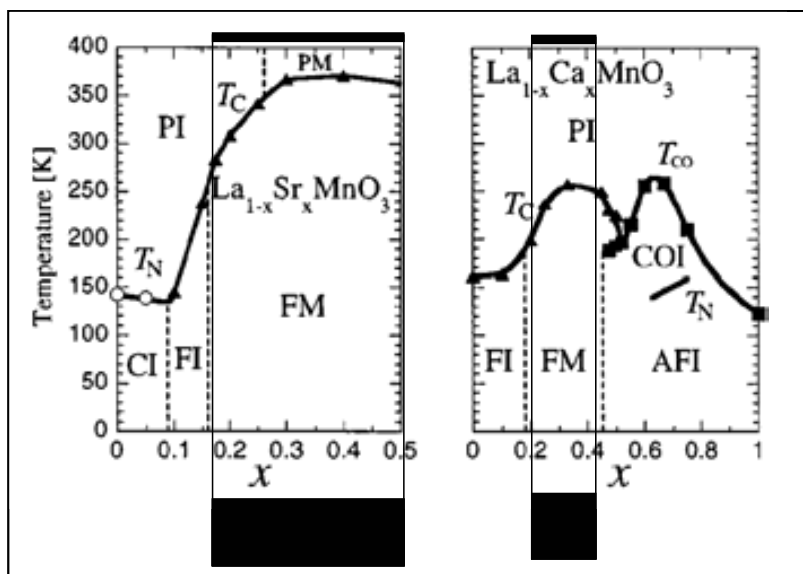


Figura 2.12.- Diagramas de fase magnéticos en función del nivel de dopaje para: **(a)** $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ **(b)** $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. T_C es la temperatura de Curie, T_N la temperatura de Néel, PI, PM y CI son, respectivamente, fases paramagnética aislante, paramagnética metálica y de espín cantedo. FI, FM y AFI son las fases ferromagnética aislante, ferromagnética metálica y antiferromagnética aislante. Finalmente COI corresponde al orden de carga aislante [70].

2.4.- Crecimiento de capas finas y heteroestructuras

En este apartado se presenta una pequeña síntesis sobre el crecimiento epitaxial de capas finas de manganita. Se dice que una capa crece epitaxialmente sobre un sustrato si ésta crece orientada en el plano o fuera del plano con el sustrato. Si la capa y el sustrato son químicamente idénticos, a este crecimiento se le llamará homoepitaxia, por el contrario, si la capa y el sustrato no son iguales se le llamará heteroepitaxia.

En las siguientes líneas se hará un pequeño resumen acerca de los fenómenos básicos del crecimiento de capas finas en sustratos monocristalinos teniendo en cuenta que los tres modos básicos de crecimiento de capas finas básicos introducidos por E. Bauen en 1958 [71]. Estos modos de crecimiento básicos son el capa a capa, el Volmer-Weber y el Stranski-Krastanow y serán detallados en el apartado A. 2. 2.

2.4.1.- Desajuste de los parámetros de red

En la heteroepitaxia, los parámetros de celda en el plano (a y/o b) de la capa fina y el sustrato muestran una diferencia que se expresa con el término “desajuste estructural (δ)”. Este desajuste puede dar lugar a importantes efectos en las propiedades físicas de las capas finas. Se define como la variación relativa entre el

parámetro de celda en el plano del material en forma masiva y el del sustrato según la relación (2. 6).

$$\delta = \frac{a_S - a_F}{a_S} \cdot 100 \quad (2. 6)$$

Donde a_S es el parámetro de red en el plano del sustrato y a_F es el parámetro de red en el plano del material en forma masiva que constituirá la capa fina.

Es posible crecer heteroepitaxias en las que el parámetro de celda de la capa fina se reajuste hasta coincidir perfectamente con el del sustrato (crecimiento pseudomórfico), en este caso diremos que conseguimos una capa fina totalmente tensionada. Este crecimiento tensionado, solo será posible para grosores de capa fina inferiores a un valor crítico (t_c) a partir del cual la capa fina se relajará. Esta relajación podrá darse mediante distintos mecanismos. Los mecanismos de relajación pueden ser de índole variada. La formación de dislocaciones en la dirección paralela al crecimiento puede ser una de las formas para relajar tensiones estructurales en la capa fina [72,73,74,75]. Otra posibilidad de relajación de las capas sería la formación de islas durante el crecimiento [76], la rotación de la celda unidad de la capa sobre el sustrato o la misma ruptura de la capa fina.

2.4.2.- Heteroestructuras de manganita

Debido a la tendencia intrínseca de las manganitas a la segregación de fases, la tensión debida al desajuste estructural capa/ sustrato jugará un rol importante en las propiedades magnéticas y de transporte de estos materiales [62]. Tal como mostrábamos en el apartado 2. 4. 3, desviaciones de los parámetros de celda respecto a los ideales (material en forma másica) modificarán los enlaces Mn-O-Mn y por tanto el mecanismo DE y la distorsión JT intrínseca. Es de esperar que este efecto sea siempre más intenso en las zonas próximas a la interfase con el sustrato y lejos de él se vaya reduciendo, mostrando pues una considerable dependencia con el grosor de la capa fina.

El efecto de la tensión estructural en las capas finas será uno de los temas a tratar en este trabajo aunque el grupo de materiales magnéticos y superconductores del Institut de Ciència de Materials de Barcelona ya lleva años estudiando estos efectos. En particular M. Bibes y S. Valencia realizaron un estudio de las distintas propiedades que generaba un estado de tensión u otro mediante el análisis de una serie de muestras con distintos grados de tensión estructural. Mediante la utilización de distintas técnicas constataron la existencia de una capa muerta tanto eléctrica

como magnéticamente en la proximidad de la interfase con el sustrato. Estos resultados fueron interpretados como indicativos de la existencia de separación de fases en la interfase con el sustrato [77,68,78].

2.4.3.- Crecimiento de uniones túnel magnéticas

Los estudios realizados por diferentes grupos han puesto de manifiesto la extrema sensibilidad de las uniones túnel magnéticas (*MTJ*) a la contaminación, a efectos de superficie o a la rugosidad de las intercaras, así como, a la calidad de la barrera aislante [79,80]. Estos resultados claramente muestran la necesidad de un control riguroso del crecimiento en forma de capa fina de los materiales que constituyen los electrodos y la barrera de la unión.

Dos de los capítulos de este trabajo están encaminados a la optimización y control del crecimiento de los óxidos magnéticos que pueden actuar como electrodos (LCMO) o como barrera aislante (STO) en uniones túnel magnéticas.

En este apartado se comentaran brevemente algunas de las dificultades que hemos encontrado en el crecimiento de este tipo de heteroestructuras.

2.4.3.1.- Crecimiento de heteroestructuras para la fabricación de uniones túnel magnéticas

En las últimas décadas, se ha producido un notable avance en los valores de TMR medidos para uniones FM//FM. Es importante notar que la mejora de estos resultados es debida, en gran medida, a los importantes avances experimentales en la tecnología de crecimiento de capas finas así como en las técnicas de miniaturización desde la época de Jullière.

La extrema sensibilidad de las uniones túnel a las propiedades interfaciales pone de manifiesto la necesidad de técnicas de crecimiento de alta calidad y de unas sofisticadas técnicas de caracterización superficial [81,82,83,84].

El crecimiento de capas finas para la implementación de los electrodos en uniones túnel magnéticas presenta distintas dificultades que se intensifican notablemente si los electrodos son óxidos complejos. El electrodo inferior ha de ser extremadamente plano con el fin de que la barrera crezca sobre él recubriéndolo perfectamente con solo de 1 a 4 nm de grosor, evitando la existencia de posibles microcontactos (*"pinholes"*). Esta planariedad se suele traducir en términos de rugosidades superficiales inferiores a 0,3 nm.

Por otro lado, rugosidades superficiales excesivas pueden dar lugar a un acoplamiento bipolar entre los electrodos que frustraría el cambio independiente de la magnetización de cada uno de ellos (efecto “orangepeel”) [85]. Una posible solución al acoplamiento bipolar entre los electrodos es fijar la imanación del electrodo inferior mediante la introducción de una capa de un material antiferromagnético entre el sustrato y el electrodo inferior [86].

El crecimiento de barreras de MTJ de extrema calidad también es uno de los principales retos a afrontar a la hora de fabricar uniones túnel. Evidentemente esta barrera debe ser homogénea y extremadamente fina para permitir la transferencia túnel entre electrodos. Para las “tradicionales” barreras túnel no ferromagnéticas, una de las formas más comunes y aceptadas es formarlas a partir de la oxidación de un metal, utilizando el óxido resultante como barrera aislante. Este método fue introducido por Giaever [87,88] para la estructura Al/Al₂O₃/Pb nacida a partir de la oxidación del Al y posterior crecimiento del Pb. Desgraciadamente este método no puede utilizarse, por razones obvias, en la fabricación de uniones túnel basadas en óxidos ferromagnéticos. La primera razón es el corto rango de las interacciones de intercambio y la necesidad de interfases limpias que este método no es capaz de ofrecer. Otra razón de peso es que los óxidos que provienen de ferromagnéticos no permiten su utilización como barreras túnel, puesto que introducen un factor de dispersión en el espín muy elevado frustrando o complicando en gran medida, la conducción túnel [89].

2.4.3.2.- Propiedades de la TMR en uniones túnel magnéticas basadas en manganita

El interés en el uso de las manganitas en dispositivos magnetoelectrónicos se debe a la alta polarización de espín de éstas.

En la gran familia de las manganitas, el LCMO y el LSMO son unos de los materiales más estudiadas debido a su alta temperatura de Curie. La dependencia de la TMR con la temperatura fue estudiada por Moon-Ho Jo et al. para la heteroestructura LCMO/ NdGaO₃/ LCMO [25]. Se observó un descenso notable de la TMR a alta temperatura aunque con medidas de magnéticas, se puso de manifiesto como las magnetizaciones de los electrodos rotaban coherentemente.

En la misma dirección, se han observado decrecimientos de la TMR por debajo de T_C para uniones túnel con diferentes barreras o con electrodos de LSMO [22,90,91,23,92].

Se han propuesto distintos escenarios para dar explicación a este decrecimiento de la TMR en uniones túnel basadas en manganita. Entre algunas de estas explicaciones se encuentran las siguientes:

(i) El magnetismo de la interfase difiere del magnetismo del material en forma masiva. La magnetización en la interfase de las manganitas fue estudiada por Calderón et al. [93,94]. En la superficie, el octaedro de oxígenos se encuentra modificado generando una distorsión de la celda unidad. Por tanto los estados electrónicos se modifican frustrando el mecanismo de doble intercambio y produciendo un acoplo antiferromagnético entre los iones de manganeso. El análisis de ondas de espín así como la dependencia con la temperatura de la magnetización en la superficie pusieron de manifiesto que el desorden magnético en la superficie es mayor que en el material masivo, dando lugar a una dispersión que frustrará la TMR [95,96].

(ii) La estequiometría varía en la superficie de la muestra tal como Viret et al. [23], mediante argumentos basados en el transporte de las muestras de LSMO/STO/LSMO, argumentó. Las manganitas son deficientes de oxígeno en la interfase LSMO/STO por tanto se producen efectos de difusión en esta interfase que promueven un decrecimiento de la TMR. Más recientemente, Pailloux et al. [97], mediante medidas de EELS (ver A. 3. 3) en un microscopio electrónico de alta resolución estudió la interfase LSMO/STO, sugiriendo la terminación atómica $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{O}$ y excluyendo la deficiencia de oxígeno.

Por otro lado, también se han reportado efectos de segregación de carga en el sistema LCMO/STO/LCMO [98]. Estudios de microscopía electrónica de transmisión han puesto de manifiesto una interdifusión sustrato/ muestra durante el crecimiento observando como el Ca migra hacia la superficie de la capa fina. Lo que finalmente se obtenía era unas capas ricas en Ca en la superficie de la manganita y una capa pobre en Ca en la interfase con el sustrato (i. e. deficiente en oxígeno).

(iii) Los efectos de tensión a los que se ve sometida la capa fina por el desajuste estructural de parámetros de red capa/ sustrato. Pues estos efectos de tensión pueden potenciar distorsiones de la red tipo JT, favoreciendo la separación de fases electrónica y frustrando el ordenamiento FM-metálico de las manganitas.

2.5.- Bibliografía

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Vandau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
- [2] M. Julliere, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- [3] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Physical Review Letters* **74**, 3273 (1995).
- [4] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- [5] R. M. Kusters, D. A. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, and W. Hayes, *Physica* **362**, 115B (1989).
- [6] R. von helmholtz, J. Wocker, B. Holzapfel, and K. Samwer, *Physical Review Letters* **71**, 2331 (1993).
- [7] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, and Y. Kozond, *Applied Physics Letters* **63** (1990).
- [8] IBM, (2007).
- [9] J. S. Moodera and P. Leclair, *Nature Materials* **2**, 707 (2003).
- [10] S. A. Chambers, *Materials Today* **2002**, 34 (2002).
- [11] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani, *Nature* **408**, 944 (2000).
- [12] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [13] R. R. Cowburn, *Science* **311**, 183 (2006).
- [14] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- [15] J. Akerman, *Science* **308**, 508 (2005).
- [16] Para más información consultar www.freescale.com (MR2A16A MRAM), <http://www.toshiba.co.jp/about/press/c0501.htm>, www.chipcatalog.com/Cypress/CY9C62256-70SC.htm. **Toshiba-NEC press release (6 Febrero 2006)**
- [17] S. Maekawa and U. Gäßfert, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-18**, 707 (1982).
- [18] T. Miyazaki and N. Tezuka, *Journal magnetism and magnetic materials* **139**, 231 (1995).
- [19] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).

- [20] D. Ristoiu, J. P. Nozieres, C. N. Borca, T. Komesu, H. K. Jeong, and P. A. Dowben, *Europhysics Letters* **49**, 624 (2000).
- [21] Y. Ji, G. J. Strijkers, F. Y. Yang, C. L. Chien, J. M. Byers, A. Anguelouch, G. Xiao, and A. Gupta, *Physical Review Letters* **86**, 5585 (2001).
- [22] Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid, *Physical Review B* **54**, R8357 (1996).
- [23] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon, and A. Fert, *Europhysics Letters* **39**, 545 (1997).
- [24] M. H. Jo, N. D. Mathur, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, *Applied Physics Letters* **77**, 3803 (2000).
- [25] M. H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, *Physical Review B* **61**, 14905 (2000).
- [26] L. Abad, En preparacion (2007).
- [27] L. Balcells, E. Calvo, and J. Fontcuberta, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242**, 1166 (2002).
- [28] Hauser H. et al, *Journal magnetism and magnetic materials* **215**, 788 (2000).
- [29] S. Y. Chou, *Proceeding of the IEEE* **85**, 652 (1997).
- [30] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *Physical Review Letters* **68**, 3745 (1992).
- [31] T. L. Hylton, K. R. Coffey, M. A. Parker, and J. K. Howard, *Science* **261**, 1021 (1993).
- [32] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, *Physical Review Letters* **68**, 3749 (1992).
- [33] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S. W. Cheong, *Physical Review Letters* **75**, 3336 (1995).
- [34] G. Jonker, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [35] J. Van Santen, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [36] C. Zener, *Physical Review* **81**, 440 (1951).
- [37] C. Zener, *Physical Review* **82**, 403 (1951).
- [38] V. Pena, Z. Sefrioui, D. Arias, C. Leon, J. Santamaria, M. Varela, S. J. Pennycook, M. Garcia-Hernandez, and J. L. Martinez, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 472 (2006).
- [39] F. Studer, O. Toulemonde, J. Goedkoop, A. Barnabe, and B. Raveau, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **38**, 377 (1999).

- [40] O. Toulemonde, F. Studer, A. Barnabe, B. Raveau, and J. B. Goedkoop, *Journal of Applied Physics* **86**, 2616 (1999).
- [41] A. M. Haghiri-Gosnet and J. P. Renard, *Journal of Physics D-Applied Physics* **36**, R127 (2003).
- [42] M. Broten and et al., *Applied Physics Letters* **82**, 233 (2003).
- [43] W. E. Pickett and D. J. Singh, *Physical Review B* **53**, 1146 (1996).
- [44] J. B. Goodenough, *Physical Review* **100**, 564 (1995).
- [45] J. Kanamori, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **10**, 87 (1959).
- [46] P. W. Anderson, *Physical Review* **100**, 675 (1960).
- [47] P. H. De Gennes, *Physical Review* **118**, 141 (1960).
- [48] Horowich, Addison Wesley Ed **3era edicion** (1996).
- [49] J. B. Goodenough, *magnetism and the chemical bond* (interscience, New York) (1939).
- [50] A. H. Jahn and Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **161**, 220 (1937).
- [51] J. H. Van Vleck and et al., *Journal Chemistry Physics* **7**, 72 (139).
- [52] A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, Y. H. Li, T. Venkatesan, R. L. Greene, and A. J. Millis, *Physical Review B* **61**, 9665 (2000).
- [53] A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, T. Venkatesan, R. L. Greene, Q. Lu, A. L. de Lozanne, and A. J. Millis, *Physical Review B* **6318** (2001).
- [54] Y. A. Boikov, R. Gunnarsson, and T. Claeson, *Journal of Applied Physics* **96**, 435 (2004).
- [55] J. Klein and et al., *Physical Review B* **66**, 52414 (2002).
- [56] V. G. Prokhorov, V. A. Komashko, V. L. Svetchnikov, Y. P. Lee, and J. S. Park, *Physical Review B* **69** (2004).
- [57] E. S. Vlahov, K. A. Nenkov, T. G. Donchev, E. S. Mateev, and R. A. Chakalov, *Vacuum* **76**, 249 (2004).
- [58] M. Ziese, H. C. Semmelhack, K. H. Han, S. P. Sena, and H. J. Blythe, *Journal of Applied Physics* **91**, 9930 (2002).
- [59] M. Ziese, H. C. Semmelhack, and K. H. Han, *Physical Review B* **68** (2003).
- [60] A. H. Ahn and et al., *Nature* **428**, 401 (2004).
- [61] Z. Fang, I. V. Solovyev, and K. Terakura, *Physical Review Letters* **84**, 3169 (2000).
- [62] A. J. Millis, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **356**, 1473 (1998).

- [63] Y. Konishi and et al., Journal Physics Society Japan **68**, 3790 (1999).
- [64] D. I. Khomskii and K. I. Kugel, Physical Review B **67** (2003).
- [65] J. Van der Brink and et al., Physical Review B **63**, 140116 (2001).
- [66] Y. Tokura and Y. Tomioka, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 1 (1999).
- [67] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, Nature **399**, 560 (1999).
- [68] M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, and E. Jedryka, Physical Review B **66** (2002).
- [69] M. Fath, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. A. Mydosh, Science **285**, 1540 (1999).
- [70] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Reviews of Modern Physics **70**, 1039 (1998).
- [71] E. Bauer, Z. Kristallografica **110**, 372 (1958).
- [72] B. Wiedenhorst, C. Hofener, Y. F. Lu, J. Klein, L. Alff, R. Gross, B. H. Freitag, and W. Mader, Applied Physics Letters **74**, 3636 (1999).
- [73] I. O. e. a. Levedev, Phylosophycal Magazine A **81**, 2865 (2003).
- [74] O. I. e. a. Levedev, Phylosophycal Magazine A **79**, 1461 (1999).
- [75] J. L. e. a. Maurice, Phylosophycal Magazine A **83**, 3201 (2003).
- [76] A. M. Haghiri-Gosnet, J. Wolfman, B. Mercey, C. Simon, P. Lecoeur, M. Korzenski, M. Hervieu, R. Desfeux, and G. Baldinozzi, Journal of Applied Physics **88**, 4257 (2000).
- [77] G. Herranz, B. Martinez, J. Fontcuberta, F. Sanchez, M. V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, and M. Varela, Journal of Applied Physics **93**, 8035 (2003).
- [78] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski, Physical Review Letters **8706** (2001).
- [79] P. Leclair, PhD Thesis (2007).
- [80] L. M. B. Alldredge and Y. Suzuki, Applied Physics Letters **85**, 437 (2004).
- [81] L. Abad, B. Martinez, S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, and L. Balcells, Advances in Science and Technology **52**, 87 (2006).
- [82] D. Brambley, B. Martin, and P. D. Prewett, Advanced Materials for optics and electronics **4**, 55 (1994).
- [83] R. Kostecki and F. McLarnon, Applied Physics Letters **76**, 2535 (2000).
- [84] N. D. Mathur, P. B. Littlewood, N. K. Todd, S. P. Isaac, B. S. Teo, D. J. Kang, E. J. Tarte, Z. H. Barber, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, Journal of Applied Physics **86**, 6287 (1999).

- [85] B. D. Schrag, A. Anguelouch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Y. Lu, P. L. Trouilloud, A. Gupta, R. A. Wanner, W. J. Gallagher, P. M. Rice, and S. S. P. Parkin, *Applied Physics Letters* **77**, 2373 (2000).
- [86] A. E. Berkowitz and K. Takano, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 552 (1999).
- [87] I. Giaever, *Physical Review Letters* **5**, 464 (1960).
- [88] I. Giaever, *Physical Review Letters* **5**, 147 (1960).
- [89] J. A. Appelbaum and et al., *Physical Review Letters* **17**, 91 (1996).
- [90] T. Obata, T. Manako, Y. Shimakawa, and Y. Kubo, *Applied Physics Letters* **74**, 290 (1999).
- [91] H. Q. Yin, J. S. Zhou, and J. B. Goodenough, *Applied Physics Letters* **77**, 714 (2000).
- [92] J. S. Noh, T. K. Nath, C. B. Eom, J. Z. Sun, W. Tian, and X. Q. Pan, *Applied Physics Letters* **79**, 233 (2001).
- [93] M. J. Calderon, L. Brey, and F. Guinea, *Physical Review B* **60**, 6698 (1999).
- [94] M. J. Calderon, J. A. Verges, and L. Brey, *Physical Review B* **59**, 4170 (1999).
- [95] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Physical Review Letters* **81**, 1953 (1998).
- [96] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthelemy, M. Bowen, E. Jacquet, J. P. Contour, and A. Fert, *Physical Review B* **69** (2004).
- [97] F. Pailloux and et al., *Applied Physics Letters* **64**, 3882 (2004).
- [98] J. Simon, T. Walther, W. Mader, J. Klein, D. Reisinger, L. Alff, and R. Gross, *Applied Physics Letters* **84**, 3882 (2004).

Capítulo 3

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CAPAS FINAS EPITAXIALES DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

3.1.- Introducción

3.2.- Crecimiento de capas finas de LCMO

3.2.1.- Optimización superficial de los sustratos.

3.2.2.- Crecimiento de LCMO por pulverización catódica por radiofrecuencia

3.2.3.- tratamientos térmicos ex - situ a alta temperatura de las capas finas de

LCMO.

3.3.- Caracterización de capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre SrTiO_3

3.3.1.- Estudio del proceso de crecimiento del LCMO sobre STO

3.3.1.1.- Propiedades estructurales en función del grosor

3.3.1.2.- Estudio de los modos de crecimiento

3.3.2.- Caracterización estructural en función del recocido

3.4.- Caracterización de capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre LaAlO_3

3.4.1.- Caracterización estructural y superficial en función del grosor

3.4.2.- Caracterización estructural en función del recocido

3.5.- Conclusiones

3.6.- Bibliografía

Capítulo 3

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE CAPAS FINAS EPITAXIALES DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

3.1.- Introducción

Una de las claves en el desarrollo de heteroestructuras basadas en capas finas radica en el control del crecimiento de cada uno de sus componentes [1]. En particular, es fundamental un control manométrico de la heteroestructura cuando las propiedades del sistema se deben a las interacciones entre las distintas capas finas que la forman [2,3]. Un claro ejemplo de esta interacción entre capas finas que genera nuevas funcionalidades se observa en las uniones túnel magnéticas o en las válvulas de espín, así como en los dispositivos basados en la magnetorresistencia gigante [4,5,6,7,8].

Especialmente para los óxidos complejos, como es nuestro caso, el estudio y control del modo de crecimiento es fundamental para su futura implementación en el desarrollo de nuevos dispositivos [9,10]. El crecimiento en este tipo de materiales determina su estructura y propiedades aunque con procesos de retroalimentación, estas propiedades, pueden ser modificadas mediante cambios en la estructura y por tanto en el modo en que han sido crecidos.

Antes de entrar a comentar la estructura de este capítulo, nos gustaría exponer que para el estudio presentado en esta tesis, se eligió la manganita de calcio $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) debido a sus potenciales aplicaciones tecnológicas [11,12,9]. La manganita de Calcio de dopaje óptimo $x = 0.33$ tiene una temperatura de Curie de 270 K, [13] algo inferior a la temperatura ambiente y a su homóloga manganita de Estroncio ($\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$) con $T_C = 350$ K. Se eligió el LCMO en lugar del LSMO debido a la posibilidad de estudiar tanto estado paramagnético aislante como el ferromagnético metálico a partir de las técnicas experimentales disponibles y presentadas en el anexo 1 (ver A.5).

Este capítulo está organizado en tres bloques fundamentales: En el primero de ellos se detallarán los pasos a realizar para el crecimiento de capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, concretamente, la optimización superficial de sustratos, el crecimiento de las láminas finas y los posibles tratamientos térmicos a alta temperatura al que pueden haber sido sometidas estas capas finas. En el segundo bloque, se detallarán las propiedades estructurales de las capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre SrTiO_3 (001), haciendo especial énfasis en el modo de crecimiento de éstas y en el cambio de las propiedades con los tratamientos térmicos a alta temperatura en presencia de aire. En el último apartado se describirán las propiedades estructurales del sistema $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecido sobre LaAlO_3 (001), de la misma manera que se describo para el anterior sistema.

3.2.- Crecimiento de capas finas de LCMO

Un parámetro importante que tiene una fuerte influencia en el modo de crecimiento, la estructura cristalográfica y la rugosidad superficial de las capas es la calidad de la superficie de los sustratos sobre los que se crece la capa fina. En los últimos años se han producido adelantos en este sentido, observando defectos cristalinos, segregaciones químicas y/o electrónicas [14,15] y estudiando como la capa fina se encuentra sometida a una tensión por parte del sustrato [16]. Por ejemplo, un sustrato inhomogéneo puede inducir centros de nucleación heterogénea durante el crecimiento de la capa fina, evitando el crecimiento tipo capa a capa (ver A. 2. 2) y favoreciendo el crecimiento tipo Volmer Weber (ver A. 2. 2) o granular.

3. 2. 1.- Optimización superficial de los sustratos

Los sustratos monocristalinos de SrTiO_3 y LaAlO_3 comerciales (Crystec [11]) que se utilizaron en este trabajo, tienen una alta calidad estructural y una muy baja

rugosidad superficial pero no garantizan la existencia de una única terminación atómica. Estos sustratos presentan las dos terminaciones atómicas, la AO y la BO₂, de la estructura perovskita ABO₃. (figura 3.1 donde se muestran las dos terminaciones atómicas para el Titanato de Estroncio SrTiO₃) [17].

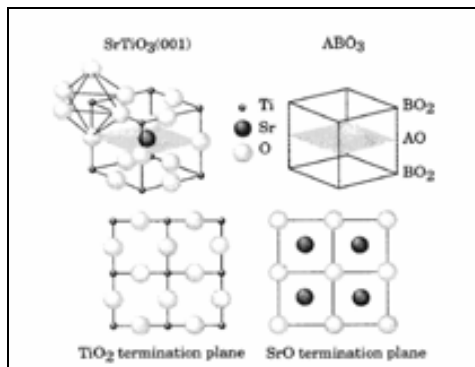


Figura 3.1- Estructura perovskita del SrTiO₃ (001) y sus dos terminaciones atómicas posibles TiO₂ y SrO. Extraído de [18]

Si centramos nuestra atención en el caso del STO y en base a estudios anteriores [19], se admiten dos posibles modos de crecimiento de la manganita de Calcio al incorporarse sobre las dos posibles terminaciones atómicas tal como muestra la figura 3.2. En el caso del LCMO sobre del sustrato STO, estos dos modos de crecimientos serían: la terminación atómica (La, Ca)O sobre TiO₂ o la terminación MnO₂ sobre SrO.

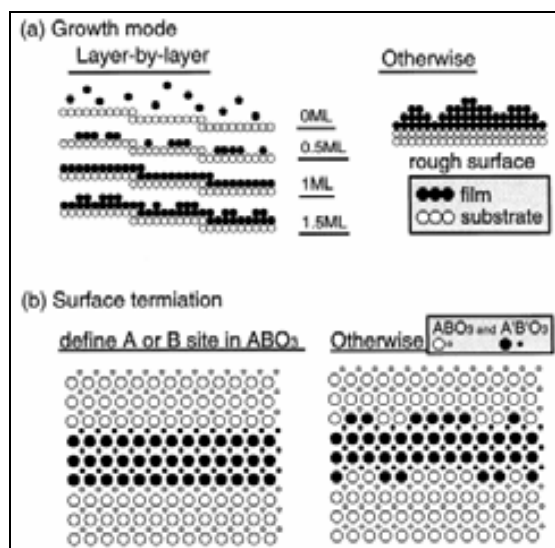


Figura 3.2- (La, Ca)O sobre TiO₂ o MnO₂ sobre SrO donde se muestra la diferencia de RMS obtenida en un caso y en otro. Extraído de [20].

Para controlar el modo de crecimiento y obtener capas con baja rugosidad superficial procedimos a estudiar el efecto de los recocidos a alta temperatura de los sustratos con el objetivo de obtener una única terminación mayoritaria de escalones y

terrazas óptima para el crecimiento plano de las manganitas. Después de consultar la literatura y en bases a estudios previos del grupo de Materiales Magnéticos y Superconductores del ICMA, se ensayaron tres métodos que comentamos a continuación, de los cuales el tercero es el que dio los resultados más reproducibles.

3.2.1.1.- Solución BHF: NH_4F -HF con pH (4.4 - 4.6) [21]

Este método fue el que se ensayó con el SrTiO_3 en primer lugar y consiste en el ataque selectivo de la terminación SrO mediante un baño de 10 segundos en NH_4F -HF de pH entre 4.4 y 4.6, limpieza en agua pura y etanol y secado final con N_2 para posteriormente recocer este sustrato a temperatura superior a 600 °C. Los resultados que se obtuvieron en el grupo de M. Kawasaki se muestran en la figura 3.3.

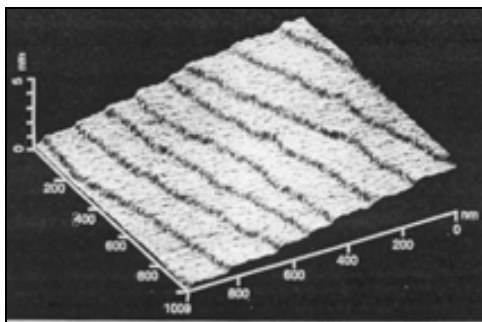


Figura 3.3- Terminación TiO_2 del SrTiO_3 después del ataque con BHF. Extraído de [21].

Desgraciadamente, nuestros resultados no cumplieron las expectativas propuestas por Kawasaki [21], alcanzando una baja reproducibilidad al sumergir los sustratos en el ácido. Los problemas que encontramos resultaron de índole muy diversa, probablemente por la difícil y crítica reproducibilidad de la solución y el bajo tiempo de inmersión en ella, lo que provocó, en ocasiones, la aparición de agujeros manométricos en la superficie de los sustratos que hacían completamente inviable crecer una capa fina sobre él.

Utilizar este método nos obligaría en cada caso un estudio del sustrato antes del crecimiento de la capa fina, lo que dificultaría en gran medida nuestro trabajo.

2.2.1.2.- Eliminación selectiva por la formación de un hidróxido de Estroncio intermedio [22]

Este método consiste en la inmersión del sustrato en agua desmineralizada (milli Q) durante 10 segundos y ultrasonidos, posteriormente, se lleva el sustrato a un baño de BHF durante 30 segundos y a un recocido a 950 °C durante una hora.

El resultado que el grupo de M. G. Koster obtuvo es el que se muestra en la figura 3.4.

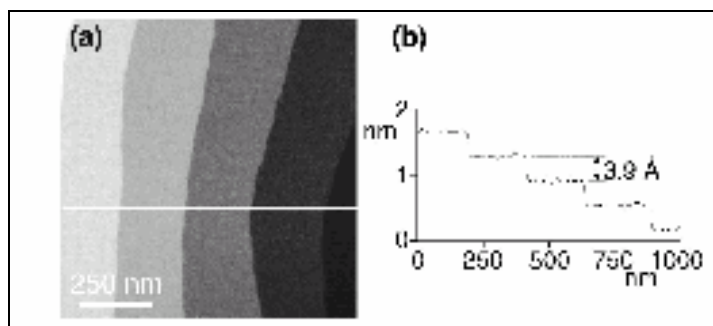


Figura 3.4- Imagen de AFM de un sustrato monocristalino de SrTiO₃ en la que se muestra la única terminación TiO₂.
Extraído de [22]

Nuestros resultados, al igual que en el caso anterior, no cumplieron las expectativas por los mismos problemas que presentó el método anterior tales como la irreproducibilidad de la solución ácida o la aparición, en alguno de los casos, de agujeros manométricos.

3.2.1.3.- Tratamiento térmico selectivo de la terminación TiO₂ del SrTiO₃ (001) [23]

Este método fue introducido K. Iwahori et al. [23] en el año 2000 y fue con el que mejor resultados de reproducibilidad obtuvimos por su simplicidad y fácil escalado. Con este método conseguimos la aparición de superficies de STO homogéneas que promoverán en gran medida el crecimiento capa a capa del LCMO.

Para obtener superficies atómicamente y estructuralmente homogéneas, se limpiaron los sustratos de STO en baño de ultrasonidos siguiendo estos tres pasos:

- 5 minutos en baño de acetona pura con ultrasonidos.
- 5 minutos en baño de etanol puro con ultrasonidos.
- 5 minutos en baño de agua milli – Q pura con ultrasonidos.

Posteriormente, estos sustratos fueron secados en N₂ gas y recocidos a 1000 °C durante dos horas en atmósfera de aire a rampas de calentamiento/ enfriamiento de 5 °C/minuto.

Tal como se muestra en la figura 3.5 con este tratamiento se obtuvieron superficies homogéneas de tipo terrazas y escalones. La altura mayoritaria de los escalones es de 0.4 nm que corresponde aproximadamente a una celda unidad del STO (0.395 nm). Se obtuvieron también regiones con altura de escalón de media celda unidad, pero, cabe decir, que esta proporción fue pequeña (< 5%). Esto muestra

que se obtuvo, una única terminación mayoritaria en la superficie del STO. Con las medidas de STEM que se mostraran en este capítulo (ver figura 3. 27) se pudo identificar esta terminación atómica mayoritaria como la TiO_2 , en concordancia con Iwahori [23].

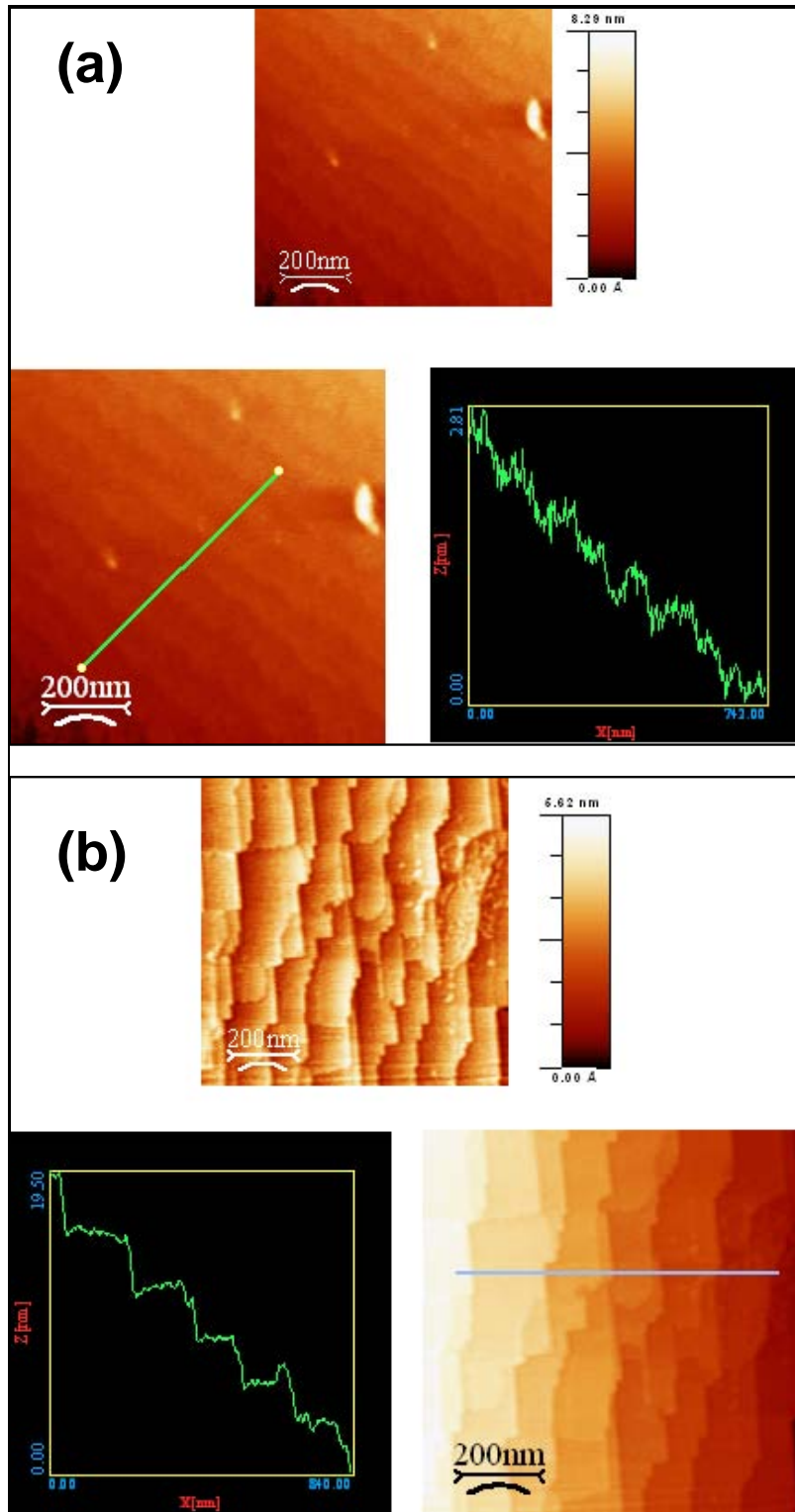


Figura 3.5.- Imágenes de AFM de dimensiones laterales $2 \times 2 \mu m$. **(a)** Sustrato de $SrTiO_3$ con las dos terminaciones atómicas (*as-received*). **(b)** Sustrato de $SrTiO_3$ después de tratamiento térmico 3.2.3 donde se observa una única terminación atómica mayoritaria [18].

Utilizamos este método optimizado para el STO y descrito en el apartado 3. 2. 1. 3 para los otros sustratos que se utilizan para crecer LCMO como el LaAlO_3 (LAO) o NdGaO_3 (NGO). Para estos sustratos, los resultados no fueron tan satisfactorios como en el caso del STO, no obteniendo estructuras de tipo terrazas y escalones de una única terminación atómica mayoritaria.

3. 2. 2.- Crecimiento de LCMO por pulverización catódica por radiofrecuencia

Para crecer el $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ epitaxial y con la menor cantidad de defectos estructurales existen distintos sustratos interesantes desde el punto de vista estructural. Entre todos los posibles elegimos el SrTiO_3 (STO) y el LaAlO_3 (LAO) puesto que presentan estructura perovskita al igual que el LCMO (son materiales isoestructurales). Por otro lado tienen bajo desajuste estructural con el LCMO en estado másico tal como muestra la tabla 3.1 promoviendo, por tanto, capas finas sobre ellos de alta calidad estructural. De todas formas, este desajuste estructural, aún siendo pequeño, promoverá una tensión estructural sobre las capas de LCMO crecidas sobre ellos tal como veremos en este capítulo y en los dos siguientes.

MATERIAL	a (nm)	desajuste estructural con el LCMO
LCMO	0,386	
STO	0,390	1,2%
LAO	0,379	-1,80%

Tabla 3.1.- Parámetros de celda en el plano para los distintos materiales que formaran parte de este capítulo. Desajuste estructural entre el LCMO en forma másica y los distintos sustratos utilizados.

El signo del desajuste estructural (δ) nos indica si la tensión estructural que sufre la capa fina es por expansión o compresión (negativo y positivo, respectivamente). Así, de la tabla 3.1, podemos observar como el parámetro de celda en el plano del LCMO es menor que el del STO ($a_{\text{LCMO}} = 0.386 \text{ nm} < a_{\text{STO}} = 0.390 \text{ nm}$), por tanto el desajuste estructural resulta positivo lo que indica una tensión estructural por expansión en el plano. Para el caso del LCMO crecido sobre el LAO ($a_{\text{LCMO}} = 0.386 \text{ nm} > a_{\text{LAO}} = 0.379 \text{ nm}$), el desajuste estructural es negativo y por tanto el LCMO sufrirá una tensión estructural en el plano por tensión.

Todas las capas finas estudiadas en esta tesis fueron crecidas en el ICMAB, en el equipo de pulverización catódica por radiofrecuencia descrito en el apéndice 1 (A. 2. 1) [24]. A modo de resumen, en este apartado citaremos cuál es el procedimiento que se lleva a cabo para el crecimiento de las capas finas de LCMO.



Figura 3.6.- Cámara de RF sputtering utilizada para el crecimiento de las capas finas de LCMO.

Antes del crecimiento, los sustratos son sometidos al tratamiento térmico que se detalla en el apartado 3.2. con el fin de obtener una morfología apta para favorecer el crecimiento plano de las capas finas de LCMO. Posteriormente estos son adheridos con epoxy de plata sobre unas platinas de Níquel colocadas en contacto térmico directo sobre el calefactor comercial Thermocoaux [25].

El procedimiento para el crecimiento de las capas finas se esquematiza a continuación:

- (i) Limpieza de la campana de vacío (obtención del vacío primario).
- (ii) Calentamiento del sustrato hasta la temperatura de crecimiento de 800 °C (a ritmo de calentamiento de 30 °C/min).
- (iii) Obtención de la presión de crecimiento (3.3 mtorr y 800°C) a una mezcla de 20% Argón/ 80% Oxígeno.
- (iv) Limpieza del blanco de LCMO estequiométrico (pre-sputtering de unos 20 minutos).
- (v) Crecimiento de la capa fina.
- (vi) Obtención de la presión y temperatura de recocido en atmósfera de oxígeno (350 mtorr y 800 °C).
- (vii) Recocido de una hora in-situ [26].
- (viii) Enfriamiento de la capa fina y su posterior retirada (a ritmo de enfriamiento de 15 °C/ min).

En trabajos previos del grupo) [27], se optimizaron los parámetros de crecimiento de las capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sobre SrTiO_3 (001). El objetivo era obtener capas lo más planas posibles para su futura implementación en uniones túnel magnéticas. A modo de resumen se muestran algunos de los resultados previos del grupo en los que nos basamos para el crecimiento de las muestras presentadas en esta tesis. En la figura siguiente (3.7) se muestra una serie de muestras de LCMO sobre STO (001) en la que se varió la temperatura manteniendo la presión de depósito a 330 mtorr.

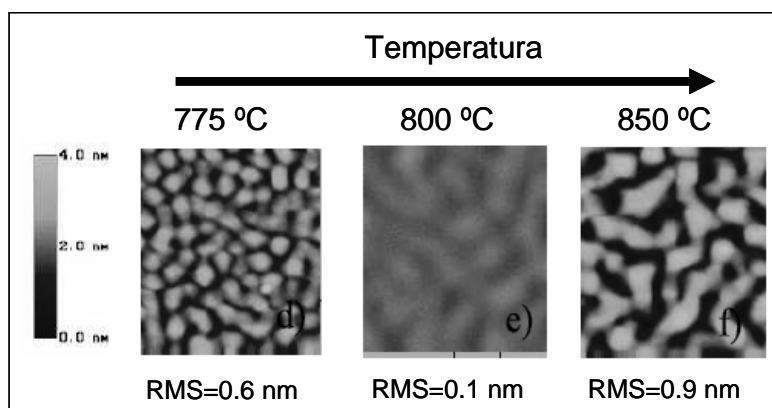


Figura 3.7.- Imágenes de AFM de $0.2 \times 0.2 \mu\text{m}$ para muestras de 50 nm crecidas a distintas temperaturas de depósito.

De la figura 3.7 se puede deducir que la temperatura de crecimiento adecuada para obtener capas lo más planas posible, a presión de 330 mtorr, es de 800 °C. Estos parámetros son los que utilizaremos para el crecimiento de las capas finas presentadas en esta tesis. Estas condiciones son las mismas condiciones con las que se crecieron las capas finas de LCMO/LAO (001). Sin embargo, en el sistema LCMO/LAO se obtienen capas finas con una rugosidad superficial mayor a las LCMO/STO (001) tal como veremos en las próximas líneas.

3. 2. 3.- Tratamientos térmicos ex - situ a alta temperatura de las capas finas de LCMO

Para la mejora de las propiedades tanto magnéticas como de transporte, y tal como otros autores ya reportaron, podemos someter a las capas finas a tratamientos térmicos ex-situ en alta temperatura y en presencia de aire [13,28,29,30,31]. Estos tratamientos térmicos los realizamos en rampas de calentamiento/ enfriamiento de 5 °C/ min hasta una temperatura T_a (temperatura de recocido o de *annealing*) durante dos horas (ver figura 3.8).

Las temperaturas de los tratamientos térmicos ensayadas en esta tesis fueron 800°C, 900 °C y 1000 °C. En los dos apartados siguientes se compararan los

resultados obtenidos para las capas vírgenes de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sobre SrTiO_3 (001) (*as-grown: AG*) y tratadas a alta temperatura en presencia de aire (apartado 3.4). Por otro lado, se mostraran también los resultados para las capas finas crecidas sobre LaAlO_3 (001) vírgenes y tratadas del mismo modo que en el caso anterior (apartado 3.5).

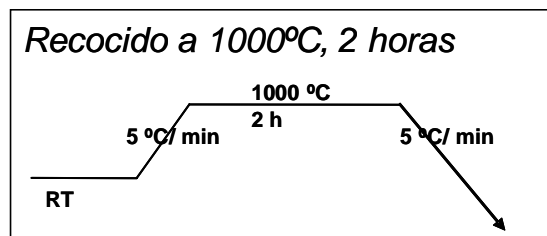


Figura 3.8.- Esquema térmico del tratamiento térmico a alta temperatura sobre las capas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ utilizados en esta tesis.

3.3.- Caracterización de capas finas epitaxiales de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre SrTiO_3

El crecimiento de capas finas de manganita con superficie atómicamente plana para grosores inferiores a unos 100 nm ha sido logrado por numerosos grupos [16,32,33] aunque también son comunes las manganitas obtenidas con rugosidad elevada pero altamente epitaxiales [34,35,36]. Es bien conocido que, generalmente, a medida que el grosor de las capas aumenta, también lo hace su rugosidad superficial (medida a través de su RMS (ver A. 3. 2)) [36]. Conocer y controlar la epitaxia de óxidos y de las manganitas en particular es un campo en continuo crecimiento y es necesario todavía un gran esfuerzo para entender los mecanismos que juegan un rol importante en este aspecto [37].

En este sentido, en este apartado se ha estudiado como las capas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre SrTiO_3 (001) evolucionan con el grosor y los posteriores tratamientos de recocido a alta temperatura y como esto repercute en sus propiedades estructurales.

3.3.1.- Estudio del proceso de crecimiento del LCMO sobre STO

En este apartado mostraremos los resultados obtenidos sobre capas finas epitaxiales de LCMO crecidas sobre STO (001) (notación cúbica) con el ánimo de entender cuales son los mecanismos físicos relevantes que intervienen en el crecimiento de este óxido de estructura perovskita.

Recordemos que el desajuste estructural del STO con el LCMO en estado másico es de 1.2 % induciendo una tensión estructural expansiva de la celda del LCMO.

La serie de muestras estudiada estuvo crecida por la técnica de pulverización catódica. Para cambiar el grosor de las distintas capas únicamente se varió el tiempo de crecimiento éstas. Además, las capas de LCMO fueron crecidas en el intervalo de una semana para evitar en lo posible problemas de reproducibilidad relacionados con la calidad del blanco de LCMO. Se utilizaron sustratos monocristalinos de STO (001) suministrados por Crystec [17], tratados en baño de ultrasonidos y en alta temperatura tal como se describe en el apartado 3. 2. 3 [24].

La serie de LCMO de grosores variables estudiada en este apartado se creció a un ritmo medio de crecimiento de aproximadamente 0.2 nm/ min. Este ritmo de crecimiento fue determinado a partir de la reflectometría de rayos X a bajo ángulo de una muestra a la que llamamos *muestra de calibración* y que se crece antes de abordar el crecimiento de cualquier serie de muestras (ver apartado A. 3. 1. 3). Las imágenes de AFM se trataron con el programa WS*M de Nanotec [38].

3.3.1.1.- Propiedades estructurales en función del grosor.

En la figura 3.9 se muestran las distintas gráficas de reflectometría de rayos X (RRX) a bajo ángulo de donde se determinó el grosor de las muestras estudiadas en este apartado.

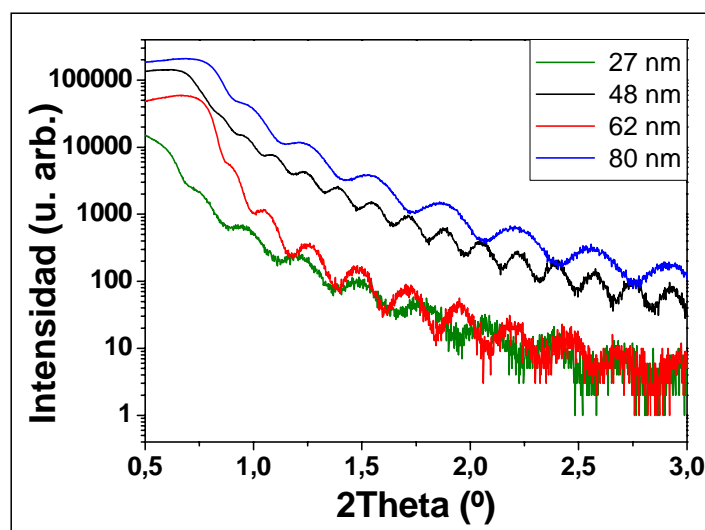


Figura 3.9.- Reflectometría de rayos X de las muestras estudiadas en este apartado. La periodicidad de las oscilaciones esta relacionada con el grosor de las mismas.

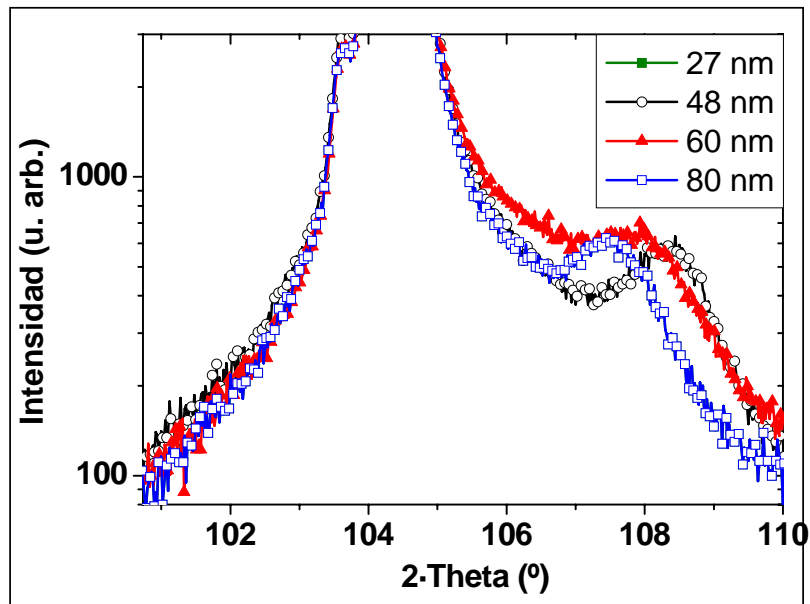


Figura 3.10.- Barridos en Theta-2Theta de muestras de LCMO/ STO de 27 nm, 48 nm, 60 nm y 80 nm de grosor.

Los valores de los espesores de las muestras de LCMO/ STO, deducidos a partir de las curvas de RRX son 23, 27, 48, 62 y 80 nm. En el caso de la capa más fina, la de 23 nm, el grosor se determinó a partir de la calibración del tiempo de evaporación.

En la figura 3. 10 se muestran los barridos en Theta-2Theta alrededor del pico (004) del LCMO. Se observa como el pico (004) del LCMO, a medida que el grosor aumenta, se desplaza hacia valores de 2Theta inferiores. Este desplazamiento, según la ley de Bragg, esta ligado a un aumento del parámetro de celda fuera del plano (c). Por consiguiente y a medida que el grosor de las capas crece, el parámetro de celda fuera del plano aumenta tal como muestra la figura 3.11. acercándose al valor del material en forma masiva.

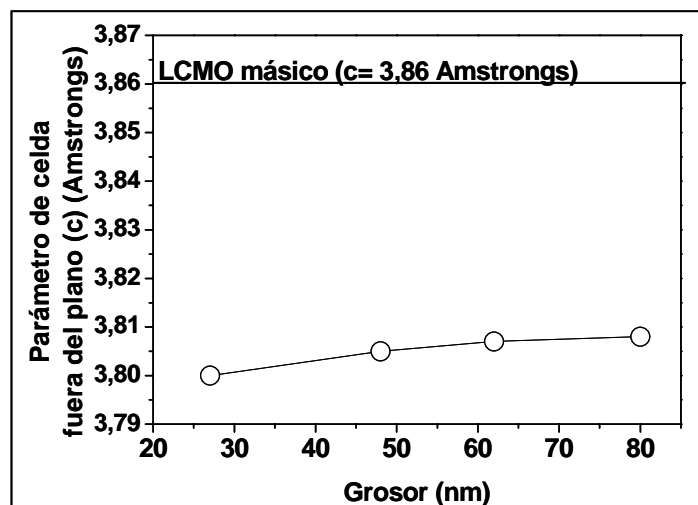


Figura 3.11.- Valores del parámetro de celda de las capas finas de LCMO en función del grosor de la capa extraídos de la figura 3.10.

Es importante destacar que toda esta serie de muestras esta totalmente tensionada en el plano, esto es, el parámetro de celda en el plano del LCMO (a) es idéntico al parámetro de celda en el plano del STO ($a = 3.905 \text{ nm}$). Esto esta corroborado con los “áreas scans” o mapas en el espacio recíproco para la reflexión (1 0 3) de cada una de estas muestras (ver A. 3. 1. 2). En la figura 3. 12 se muestran los distintos mapas en el espacio recíproco de cada una de estas muestras, observando como el pico (1 0 3) de la capa fina y del sustrato comparten la misma proyección en x del vector de la red recíproca (q_x), lo que demuestra que las capas finas están totalmente tensionadas en el plano.

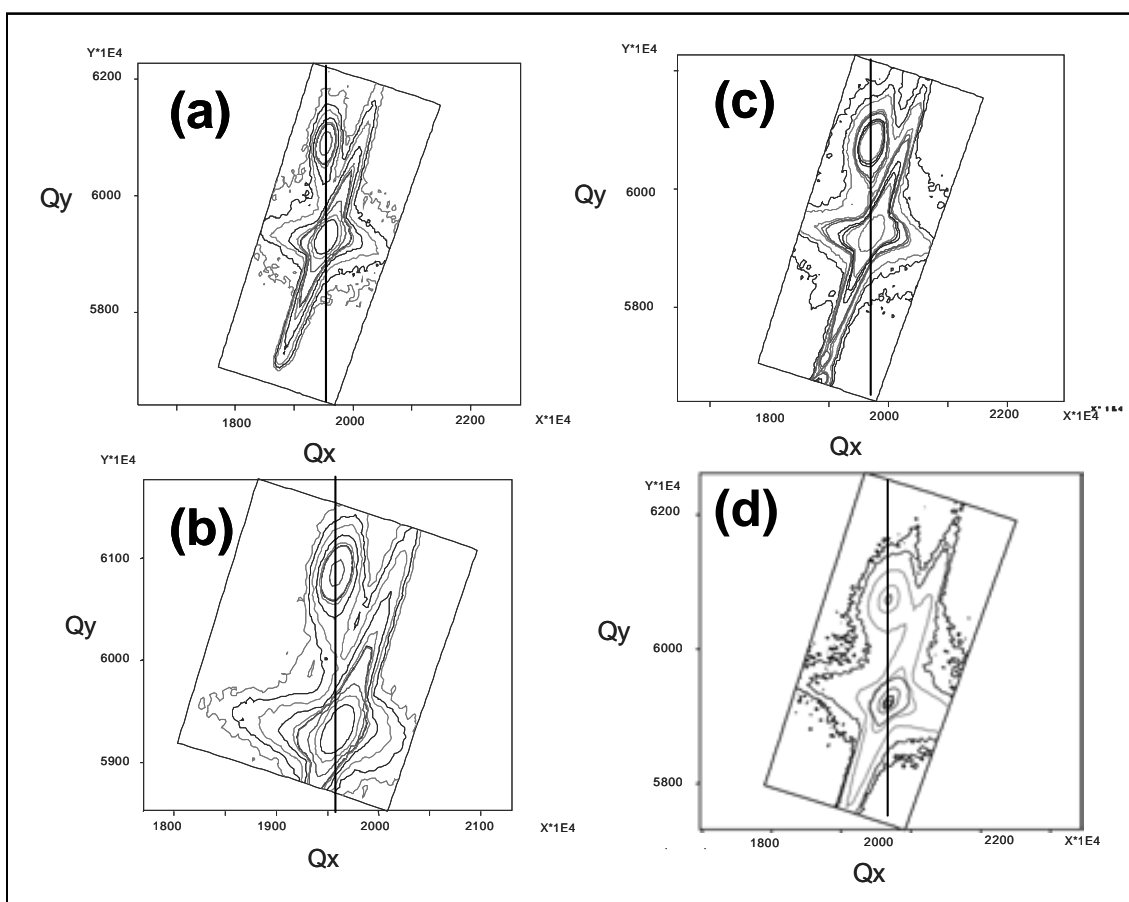


Figura 3.12.- Barridos en área para la reflexión (1 0 3) de las muestras (a) 27 nm LCMO/ STO, (b) 48 nm LCMO/ STO, (c) 60 nm LCMO/ STO y (d) 80 nm LCMO/ STO.

En conclusión podríamos decir que esta serie de capas finas ha crecido coherentemente tensionada en el plano ab, dando lugar a una distorsión tetragonal de la celda que implica una disminución del valor del parámetro de celda fuera del plano respecto al valor del material masivo.

Sin embargo, no podemos descartar que posiblemente y a partir de un cierto grosor crítico, estas capas finas de manganita crecidas sobre STO (001) tengan un cierto grado de relajación en el plano a/b pero con el difractómetro de cuatro círculos

de que disponemos no es posible realizar medidas de más alta resolución para determinar pequeñas variaciones del estado de tensión.

3.3.1.2.- Estudio de los modos de crecimiento.

Una vez estudiada la caracterización estructural de esta serie de muestras abordaremos el estudio de la evolución morfológica de su superficie en función del grosor. De la misma manera, identificaremos cuales son los modos de crecimiento que juegan un papel relevante en esta evolución morfológica, así como, los mecanismos físicos que dan lugar a su morfología superficial.

La evolución morfológica superficial se muestra en los barridos de microscopia de fuerzas atómicas en modo tapping de la figura 3. 13.

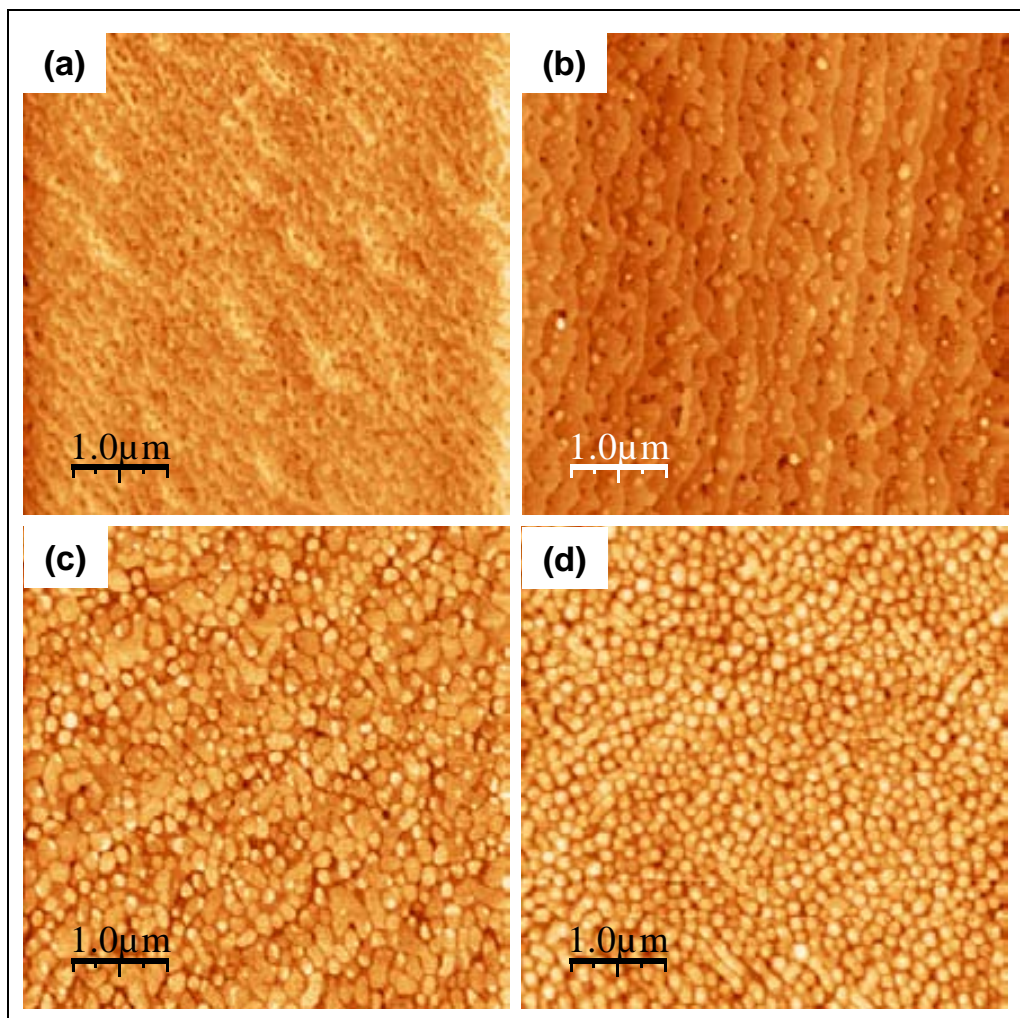


Figura 3.13.- Barridos de microscopia de fuerzas atómicas de 20 * 20 nm en modo *tapping* para las muestras de LCMO/ STO (001) (a) 23 nm de grosor, (b) 27 nm, (c) 48 nm y (d) 60 nm [10].

En primera instancia y a la vista las figuras 3. 13, podemos decir que a medida que el grosor aumenta también lo hace la granularidad superficial de las muestras

estudiadas. El parámetro que da idea de esta granularidad es la RMS o rugosidad superficial (ver A. 3. 2) que hemos representado en función del grosor de las capas en la figura 3.14 observándose un cambio de tendencia de esta rugosidad a medida que el grosor de las capas aumenta. En el primer tramo de la evolución de la RMS con el grosor se produce un aumento suave de la rugosidad de las capas finas y posteriormente se produce un cambio de tendencia a partir de un cierto grosor crítico.

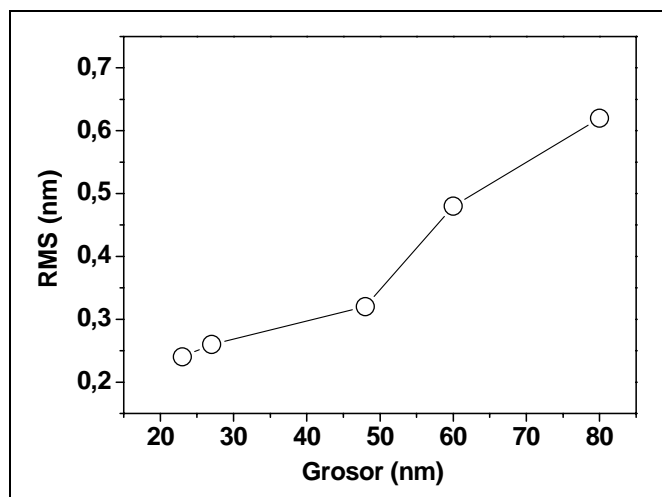


Figura 3.14.- Valores de rugosidad superficial (RMS) extraídos a partir de los barridos que se muestran en la figura 3.

13.

Por otro lado, de las imágenes 3. 13 (a) y (b) podemos decir que las capas más finas (grosos de 23 y 27 nm, respectivamente) exhiben una superficie con algunos agujeros e islas bidimensionales posiblemente de capas incompletas y que al mismo tiempo presentan una morfología de terrazas y escalones inducida por el sustrato (ver apartado 3. 2). No obstante, esta morfología se pierde a medida que la capa fina gana grosor tal como muestran las imágenes correspondientes a las capas de 48 y 60 nm (figura 3. 13 (c) y 3. 13 (d) respectivamente). En particular, la imagen de la muestra de 48 nm de grosor (figura 3. 13 (c)) muestra toda la superficie recubierta por islas bidimensionales irregularmente distribuidas. Por el contrario, la figura 3. 13 (d) (muestra de 60 nm) ya no muestra esta morfología 2D sino que aparecen islas tridimensionales en forma de granos en la superficie de la muestra.

Es interesante hacer notar en este punto de la discusión que la superficie granular y más rugosa de la muestra más gruesa no se forma a partir de nucleación 3D sino a partir de la evolución de la nucleación 2D dada en la muestra de 48 nm tal como intentaremos narrar a continuación.

Es importante advertir que no se ha observado ninguna degradación con el grosor de las propiedades estructurales de estas capas finas aunque la superficie experimente un tránsito de plana a rugosa.

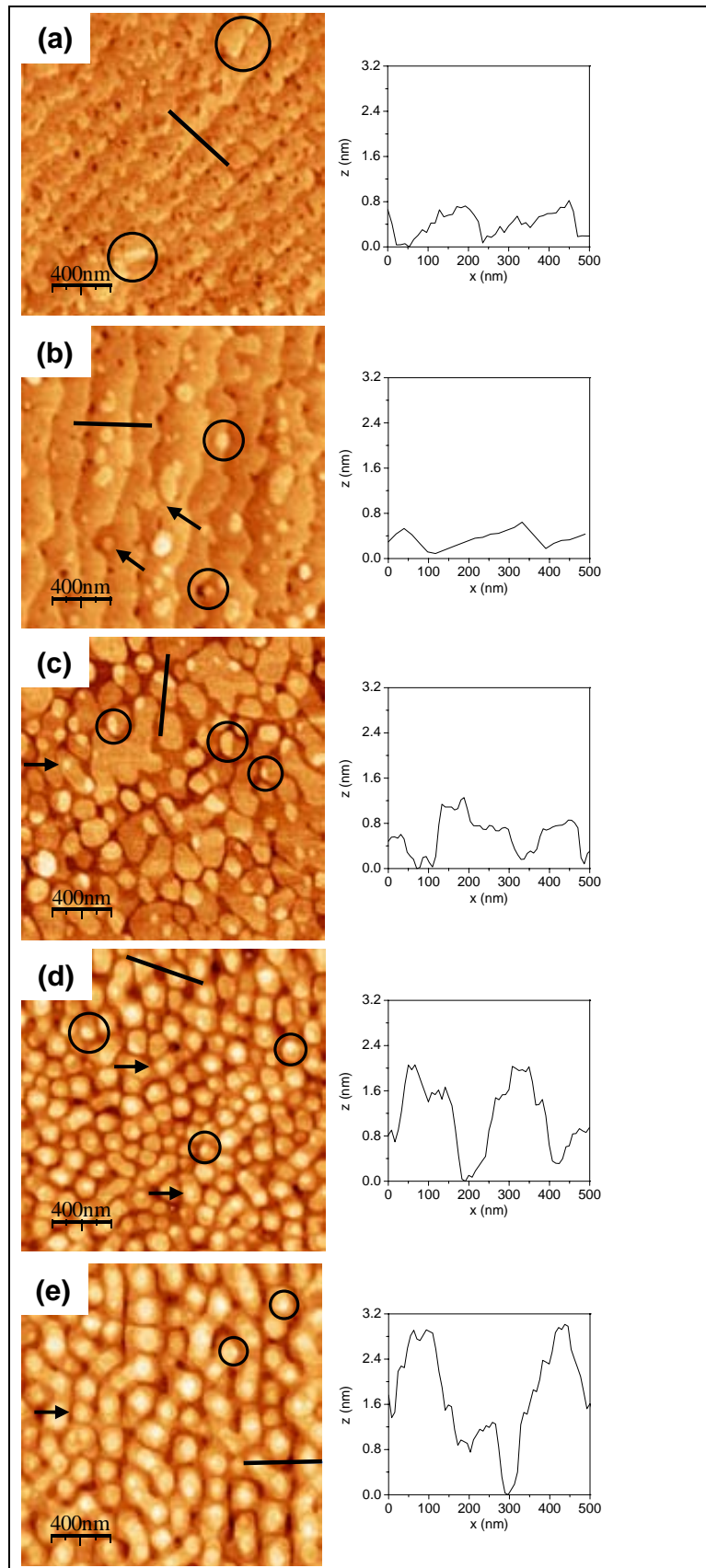


Figura 3. 15.- Imágenes topográficas de AFM en modo tapping de $2 \times 2 \mu\text{m}$ de las muestras estudiadas en este apartado. **(a)** Muestra de 23 nm de grosor, **(b)** 27 nm, **(c)** 48 nm, **(d)** 62 nm y **(e)** 80 nm. Al lado de cada imagen se muestra un perfil de altura. En las imágenes, los círculos muestran las islas nucleadas en los extremos de los escalones y las flechas muestran las islas nucleadas en los centros de los escalones.[37].

Si observamos con más detalle la superficie de las muestras, obtenemos las imágenes de AFM que se muestran en la figura 3. 15. En las imágenes 3. 15 (a) y (b) se observa una morfología de terrazas y escalones para las muestras más finas, indicativo de un crecimiento del tipo step-flow (ver A. 2. 2) [39,40] en el que los adátomos se van incorporando a los escalones (marcados por círculos), rellenando las distintas capas atómicas a partir de ellos. Los perfiles de altura de estas imágenes muestran como la mayoría de estos escalones tienen una altura de celda unidad (1 u. c.) aunque también hay presentes escalones de una celda y media (1 y $\frac{1}{2}$ u. c.) o de hasta dos de ellas (2 u. c.).

En la muestra de 23 nm (figura 3. 15 (a)) observamos agujeros en la superficie de las terrazas que indican la incompleta coalescencia de las islas. Lo que si se observa claramente en esta imagen es la competición entre el modo de crecimiento step-flow y el capa a capa pues gran parte de los átomos se posicionan en los escalones durante el crecimiento, aunque también existen algunos que se posicionan en el medio de las terrazas. Otro indicativo de esta competición es la presencia de algunas islas bidimensionales que nuclean en el extremos de las terrazas.

La muestra de 27 nm (figura 3. 15 (b)) presenta menos agujeros pero más islas bidimensionales, indicativo evidente del crecimiento capa a capa pues los adátomos pueden estar tanto localizados en los escalones como en las terrazas. Pero también juega un rol importante el step flow observándolo en la imagen por la tendencia a la desaparición de los agujeros que se encuentran generalmente en el limite de los escalones y marcados en la imagen como círculos.

Si continuamos el razonamiento con la capa siguiente, la de grosor de 48 nm (imagen 3. 15 (c)), podemos ver como ya ha desaparecido el aspecto de terrazas y escalones y la morfología superficial esta claramente dominada por la existencia grandes islas bidimensionales. En el corte transversal, se puede observar como estas islas están formadas por diferentes pisos (morfología tipo pastel de pisos) de una (1 u. c.) o dos celdas unidades (2 u. c.). Muchos de estos pisos (marcados por flechas en la imagen 3. 15) nuclean en el medio de las islas (marcados por flechas en la imagen 3. 15). pero la mayoría lo hacen en los extremos de éstas (marcados por círculos en la imagen 3. 15).

La probabilidad de nucleación de una isla estable depende de la sobresaturación de adátomos y, por consiguiente, la distribución inhomogénea de islas es el resultado de una densidad de adátomos también inhomogénea. Por tanto podemos decir que durante el crecimiento, la sobresaturación de adátomos cerca de los limites de las islas es superior a la sobresaturación de adátomos en los limites de éstas. El origen físico de este fenómeno es la barrera de Erlich-Schwoebel [41,42] que dificulta el salto de los

adátomos a través de una escalón, pues este salto involucraría un transitorio en el que el átomo se encontraría en un estado de menor coordinación tal como muestra el esquema 3. 16.

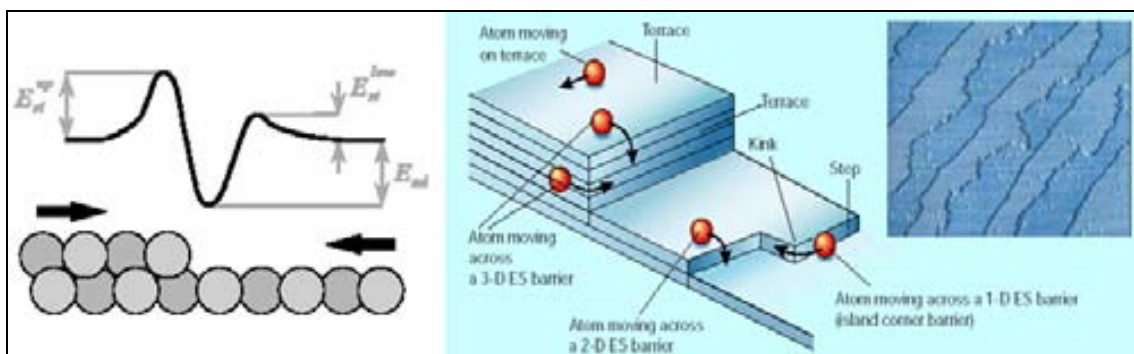


Figura 3. 16.- Barrera de Erich-Schwoebel y las diferentes posibilidades de movimiento de un adátomo sobre la superficie de una terraza. Extraído de [41].

Efectivamente esta restricción cinética es la causa de la evolución rugosa de la serie de capas finas estudiadas en este apartado, produciendo granos tridimensionales evidentes para la muestra de 60 nm de grosor (imagen 3. 15 (d)). Estas islas tridimensionales están formadas por diferentes pilares de hasta cinco celdas unidad de altura (5 u. c.).

Para la muestra más gruesa, la de 80 nm (imagen 3. 15 (e)), podemos observar pilares de hasta ocho celdas unidad de altura (8 u. c.). Podemos también observar como para esta muestra, se produce una autoorganización de estas estructuras granulares. Éstas aparecen uniformemente separadas y muestran un cierto orden espacial. Podemos estudiar este orden espacial con la transformada de Fourier y sus perfiles de intensidad a lo largo de la dirección horizontal de las imágenes topográficas de la figura 3. 15.

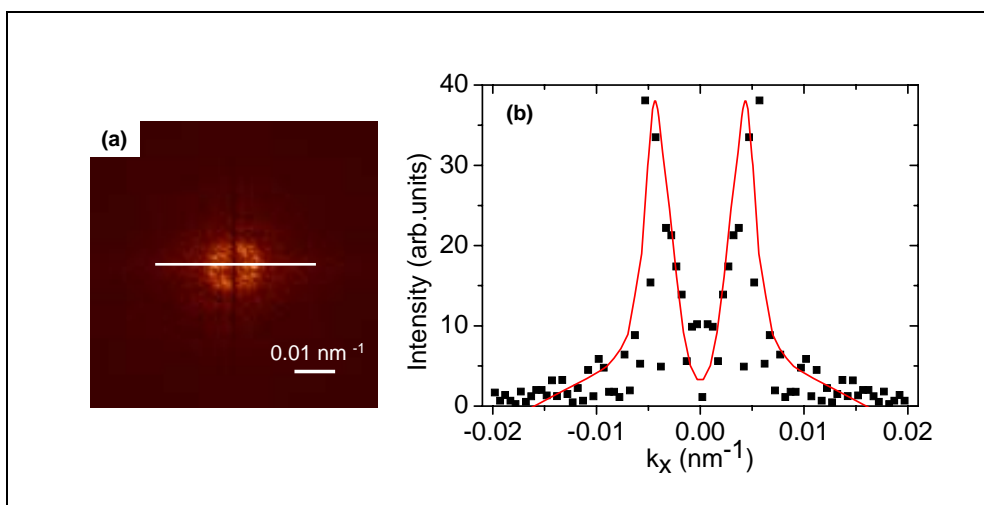


Figura 3. 17.- Transformada de Fourier de la imagen 3. 20 (e) y su perfil a lo largo de la dirección horizontal.

La separación media entre pilares puede ser calculada a partir de los picos de la figura 3. 22. resultando alrededor de 225 nm y una densidad de pilares cercana a $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Con los histogramas de altura normalizados de cada una de las imágenes de alta resolución de esta serie (figura 3. 15) podemos analizar cuantitativamente la superficie de las muestras. Estas distribuciones fueron normalizadas para obtener una fácil comparación entre las distintas muestras. De esta manera, el número de eventos dentro de un intervalo de altura dividido por el número de eventos a otros intervalos se muestra en la figura 3. 18.

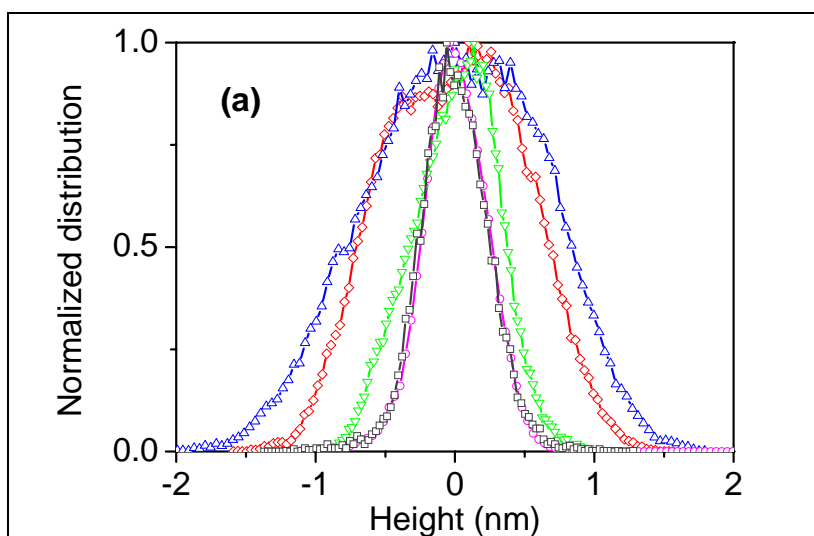


Figura 3. 18.- Histogramas de altura normalizados para cada una de las imágenes 3. 20. (violeta) 23 nm, (negro) 27 nm, (verde) 48 nm, (rojo) 62 nm y (azul) 80 nm.

Las dos capas más finas muestran morfología superficial de terrazas y escalones y, sus histogramas, casi coinciden. A medida que el grosor de la capa aumenta, el histograma se va haciendo más ancho, mostrando evidencias de un proceso de crecimiento cada vez más áspero. Este efecto se relaciona perfectamente con el paso de morfologías superficiales 2D a 3D, generando, con esta evolución, un cambio brusco en la RMS vs. el grosor de la capa fina (ver figura 3. 14).

3.3.2.- Caracterización estructural en función del recocido

De la misma manera que en el apartado anterior, en el que las capas estudiadas habían estado crecidas en un pequeño intervalo de tiempo para evitar problemas de reproducibilidad, en este apartado, las muestras han estado crecidas simultáneamente con el fin de asegurar una equivalencia absoluta entre ellas.

Las capas finas estudiadas en este apartado se crecieron en tres sustratos de STO, dos los cuales se cortaron posteriormente en dos mitades y una de las capas se reservó para los estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Se utilizaron, de la misma forma que en el apartado anterior, sustratos monocristalinos de STO (001) suministrados por Crystec [17] y se trataron en baño de ultrasonidos y a alta temperatura tal como se describe en el apartado 3. 2. 3 por tanto con la morfología de terrazas y escalones de la figura 3. 5.

El grosor de estas muestras resultó de 50 nm aproximadamente. En la figura 3. 19 se muestra la RRX para una de estas muestras así como el ajuste que se realizó de su patrón de RXX mediante el paquete XOP-IMD.

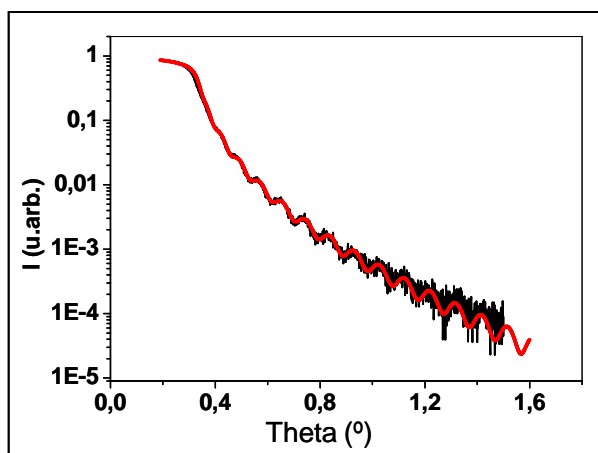


Figura 3. 19.- (En negro) Barrido de reflectometría de rayos X a bajo ángulo para la muestra sin recocido de 50 nm de grosor. (En rojo) simulación de esta reflectometría con el paquete XOP-IMD.

Los resultados del cálculo del grosor con los máximos y los mínimos (ver A. 3. 1. 3) y a partir de la simulación con el paquete XOP- IMD [43] se muestran en la tabla 3. 2 donde estos resultados también están comparados con los obtenidos a partir de los barridos de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de AFM (ver figura 3. 24).

	RMS del STO	RMS del LCMO	grosor del LCMO
Máximos y mínimos	-	-	46 nm
AFM	0,20 nm	0,47 nm	-
Simulación	0,20 nm	0,52 nm	44 nm

Tabla 3. 2.- Valores obtenidos a partir de los máximos y mínimos de la RRX, de la simulación con XOP-IMD [38] y a partir de las imágenes de topografía de microscopía de fuerzas atómicas.

La rugosidad de estas capas finas es algo mayor que las estudiadas en la serie anterior (apartado 3. 3. 1. 2). Esto se explica a partir del ángulo de corte de estos sustratos respecto al plano ab (miscut) que es distinto al de la serie anterior y que es el responsable de las pequeñas variaciones de la rugosidad superficial de las capas finas de LCMO [10].

Para realizar el estudio en función de los tratamientos térmicos ex - situ tres de estas muestras fueron sometidas a tratamientos de recocido “ex-situ” durante dos horas en presencia de aire con rampas de calentamiento/ enfriado de 5 °C/ min. Las temperaturas de recocido ensayadas fueron: **800 °C, 900°C y 1000 °C** (ver figura 3. 8).

Las imágenes de topografía, analizadas con WS*M [38], de las dos muestras extremo (virgen y tratada a 1000 °C)), se muestran en la figura 3.20. Se observa como se ha producido una reconstrucción superficial con el recocido, pasando de una morfología tipo “gusanos” (figura 3. 20 (a)) a una tipo terrazas y escalones (figura 3. 20 (b)). La rugosidad superficial de las muestras tratadas es algo inferior a la de las muestras vírgenes, lo que es indicativo de la mejora de planariedad con el tratamiento térmico a alta temperatura. En el apartado 3. 4. 2. 2 discutiremos si esta reconstrucción es meramente superficial o tiene un impacto en la microestructura de las muestras. Para ello nos basaremos en el estudio de microscopía electrónica de alta resolución (HTEM).

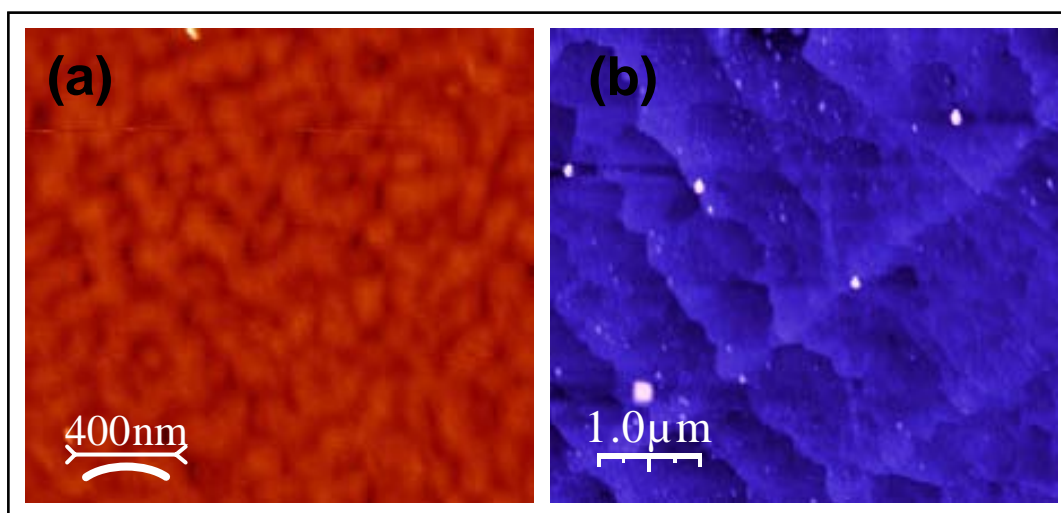


Figura 3. 20.- Imágenes de AFM en modo tapping donde se muestra la reconstrucción superficial de las muestras con el recocido. **(a)** Muestra sin recocido (RMS< 0.4 nm) y **(b)** Muestra recocida a 1000 °C (RMS< 0.2 nm) .

Ya pusimos de manifiesto como los tratamientos térmicos favorecen una reconstrucción superficial de las capas finas de LCMO/ STO. Si nos fijamos en el estado de tensiones, veremos como el parámetro de celda fuera del plano de las muestras aumenta con el recocido, mientras que los parámetros en el plano se mantienen en el mismo valor que el sustrato, esto es, las muestras se mantienen tensionadas en el plano con los tratamientos térmicos a alta temperatura.

Los parámetros de celda y el estado de tensiones en función del recocido de las muestras de LCMO crecidas sobre STO (001) se calcularon a partir de la difracción de rayos X. En particular en la figura 3. 21 (a) se muestran los barridos en Theta-2Theta para esta serie de muestras.

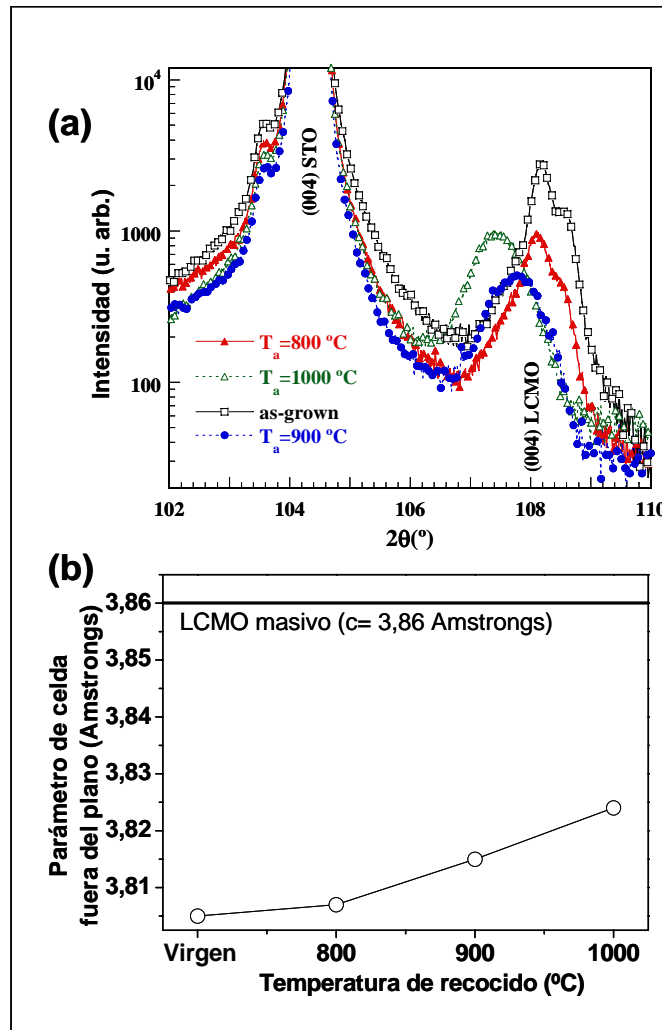


Figura 3. 21.- (a) Difractograma Theta-2Theta de las muestras utilizadas en este estudio donde se observa como el pico (004) del LCMO se va desplazando hacia valores menores de 2Theta a medida que el recocido aumenta. [18], **(b)** Evolución del parámetro de celda fuera del plano con el recocido, atraídos de (a) [44].

En la figura 3. 21 (a) podemos observar como los picos correspondientes a la reflexión (004) del LCMO se ensanchan significativamente a medida que el recocido aumenta. Esto se puede relacionar con una pérdida de la coherencia del parámetro de celda fuera del plano a medida que el tratamiento térmico se realiza a más alta temperatura. El parámetro de celda fuera del plano no será pues exactamente el mismo en toda la capa fina, produciéndose pequeñas variaciones del parámetro de celda fuera del plano a medida que nos separamos de la interfase con el sustrato.

Por otro lado, del difractograma anterior (figura 3. 21 (a)) se puede concluir que las muestras se van relajando fuera del plano a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta. Esto se refleja en el echo de que los picos (004) del LCMO se van desplazando hacia valores de 2θ inferiores, indicando que el parámetro de celda medio fuera del plano aumenta a medida que lo hace la temperatura del tratamiento térmico.

Por otra parte, de los mapas en el espacio recíproco de esta serie de muestras para la reflexión (1 0 3) del LCMO (figura 3. 22) se pueden extraer los valores del parámetro de celda en el plano (a). Concretamente podemos decir que las capas están totalmente tensionadas en el plano antes y después del recocido (ver A. 3. 1. 2). Por consiguiente el parámetro de celda en el plano de estas muestras es el mismo que el del STO (001), i. e., 3. 905 Amstrongs.

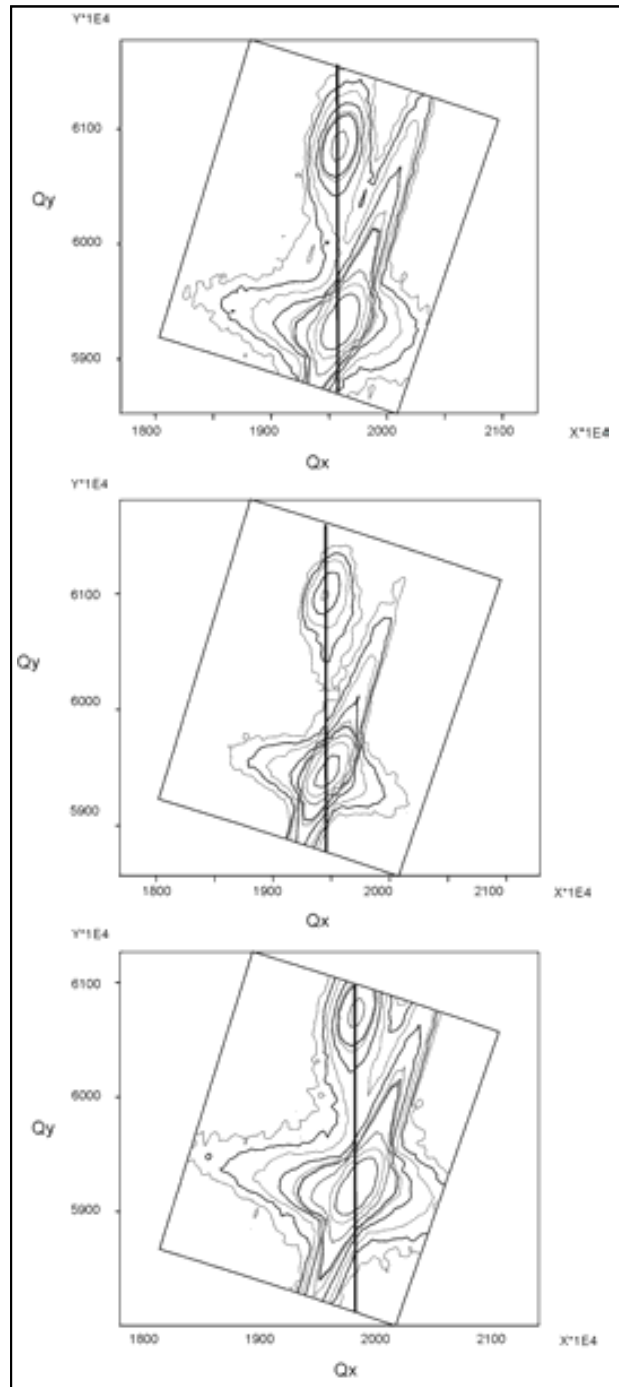


Figura 3. 22.- Barridos en área de la reflexión (1 0 3) para la serie de muestras estudiadas en función del recocido. (a) Muestra as-grown, (b) Muestra recocida a 900 °C y (c) Muestra recocida a 1000 °C. [44].

La relajación que las muestras han sufrido con el tratamiento térmico, plasmada por la dilatación de su eje cristalográfico c (fuera del plano) pero manteniendo su tensión respecto al STO en el plano, se podría explicar con una variación en el contenido de oxígeno de la estructura. Sin embargo, no podemos extraer conclusiones definitivas hasta estudiar detalladamente las propiedades magnéticas y de transporte tal como haremos en los dos capítulos siguientes (ver capítulos 4 y 5).

De todas maneras hay que destacar que sí se observa una variación del parámetro c en función de la temperatura del tratamiento térmico y, por tanto, la distorsión tetragonal de la celda varia. Este echo experimental es indicativo de la existencia de una cierta relajación de la tensión estructural.

Hemos visto que las capas finas de LCMO/ STO se mantenían totalmente tensionadas en el plano tras tratamientos térmicos a alta temperatura aunque el parámetro de celda fuera del plano se hacia mayor al aumentar la temperatura del tratamiento térmico.

En las próximas líneas, trataremos de esclarecer cual es el origen del aumento del parámetro de celda fuera del plano. Para ello analizaremos si los tratamientos térmicos han generado cambios sustanciales en la microestructura de las muestras, realizando un estudio de microscopia electrónica de transmisión. Este estudio se llevó a cabo en el ámbito de una colaboración con la Dra. Maria Varela del Instituto Nacional de Oak Ridge de U.S.A. Este laboratorio dispone de un microscopio electrónico de transmisión STEM VG HB501UX operando a 100 kV, equipado con un corrector de aberración de *Nion*. Además dispone de un detector angular de alto ángulo y campo oscuro (HAADF) con el que la intensidad medida es proporcional al cuadrado del número atómico del espécimen (contraste Z). Por tanto, los elementos más pesados se mostraran en las imágenes de contraste Z más brillantes que los elementos más ligeros y no necesitaremos de la ayuda de simulaciones para interpretar la imagen resultante.

Podemos asegurar de la imagen 3. 23 (c) que la terminación atómica mayoritaria observada en la superficie del STO es TiO_2 . Esto es debido a que la imagen revela un mayor brillo en el ultimo átomo de la superficie del STO tal como cabria de esperar puesto que el titanio tiene numero atómico mayor que el estroncio. La figura 3. 23 (c) (contraste Z) muestra la imagen de microscopia electrónica de transmisión para la muestra de 50 nm sin recocido. Se observa muy buena cristalinidad y epitaxialidad con el sustrato. La interfase entre el sustrato y la capa fina es coherente, plana y no existen defectos entre ella y el sustrato (figura 3. 23 (a y b)). Lejos de la interfase con el STO tampoco se observan defectos ni fronteras de grano (figura 3. 24 (a y b)) [44].

Las imágenes en campo claro, que son sensibles a la distribución de tensiones en la capa fina y que se tomaron simultáneamente, muestran como las tensiones en la interfase y en la muestra están uniformemente distribuidas.

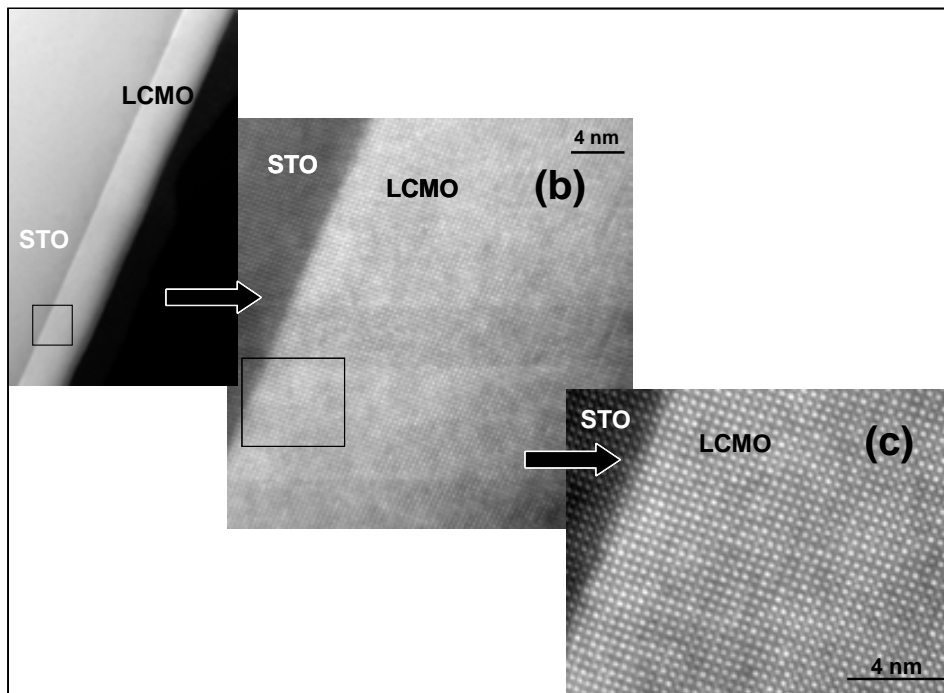


Figura 3. 23.- Imágenes en modo contraste Z de la muestra de LCMO sobre STO sin recocer con la muestra inclinada a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ (a y b) imágenes en campo claro y (c) imagen en contraste Z. [39]

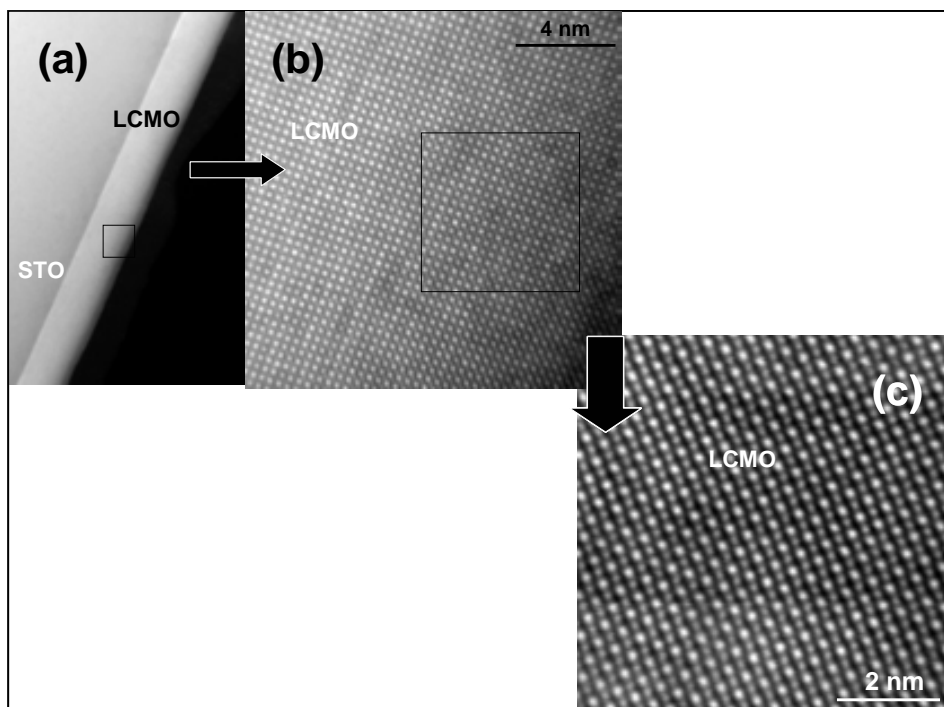


Figura 3. 24.- Imágenes en modo contraste Z de la interfase LCMO/ vacío de la muestra sin recocer con la muestra inclinada a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ (a y b) imágenes en campo claro y (c) imagen en contraste Z. [39]

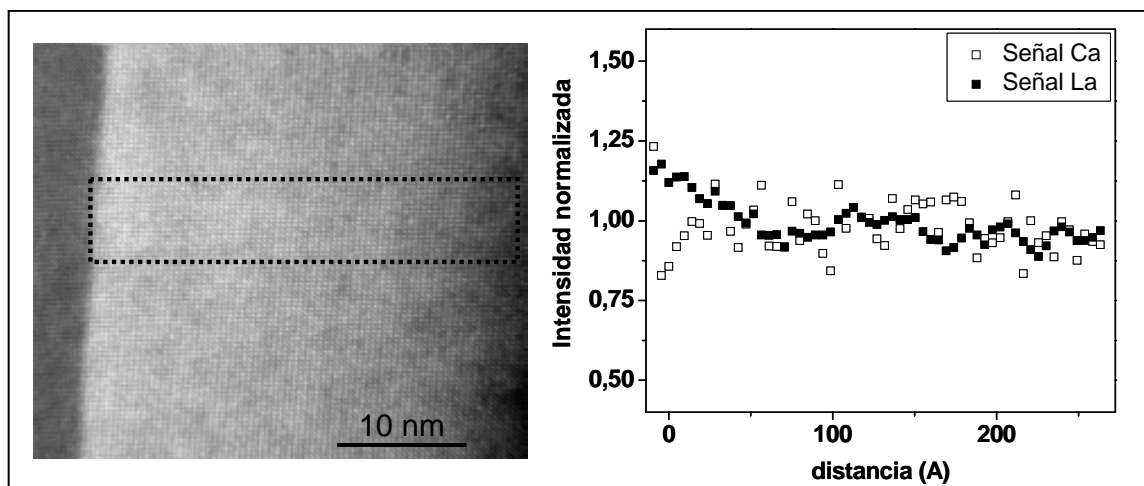


Figura 3. 25.- Imagen en campo claro de la interfase entre LCMO y el STO para la muestra sin recocer. A la derecha se muestra el espectro de EELS (espectroscopia en pérdida de energía de los electrones) normalizado para el Ca y el La donde no se observa migración cationica en el grosor de la muestra. [40].

Por otro lado, tal como se muestra en el gráfico de la figura 3. 25 no se observan variaciones significativas de La o Ca en la interfase o en ninguna otra área de la muestra, esto indicaría que no existe migración cationica a través de la capa fina. Existen fluctuaciones con el grosor de la intensidad normalizada de las señales del La y el Ca, pero esto está inducido por ruido o la propia sensibilidad del equipo. El pequeño incremento/ decrecimiento de las señales del La o del Ca cerca de la interfase se puede considerar como un artefacto de la normalización de los datos experimentales [45].

Si ahora estudiamos la muestra tratada a 1000 °C podemos ver a simple vista una apariencia parecida a la muestra virgen tal como muestran las figuras 3. 36 y 3. 37. La estructura, al igual que en el caso anterior, se evidencia tipo perovskita de calidad estructural alta y sin presencia de defectos. Tal como se observa en las imágenes 3. 37, la distribución de tensiones es homogénea a lo largo de toda la capa puesto que las imágenes 3. 37 (a) y (b) están recogidas a modo de campo claro que, como ya hemos comentado, es más sensible a la distribución de tensiones. Además la interfase de la muestra (figura 3. 37 (e)) es abrupta, coherente y sin defectos, lo que nos indicaría que no hay migración cationica en la interfase.

Así pues, desde el punto microestructural, podemos concluir que tanto la muestra virgen como la sometida al tratamiento térmico de 1000 °C presentan una gran perfección cristalográfica. No se detectan defectos microestructurales ni campos de tensiones ni signos de la existencia de segregación cationica. Además, las dos capas

finas son idénticas, luego el tratamiento térmico no tiene ninguna influencia relevante sobre la microestructura de las capas finas de LCMO/ STO estudiadas.

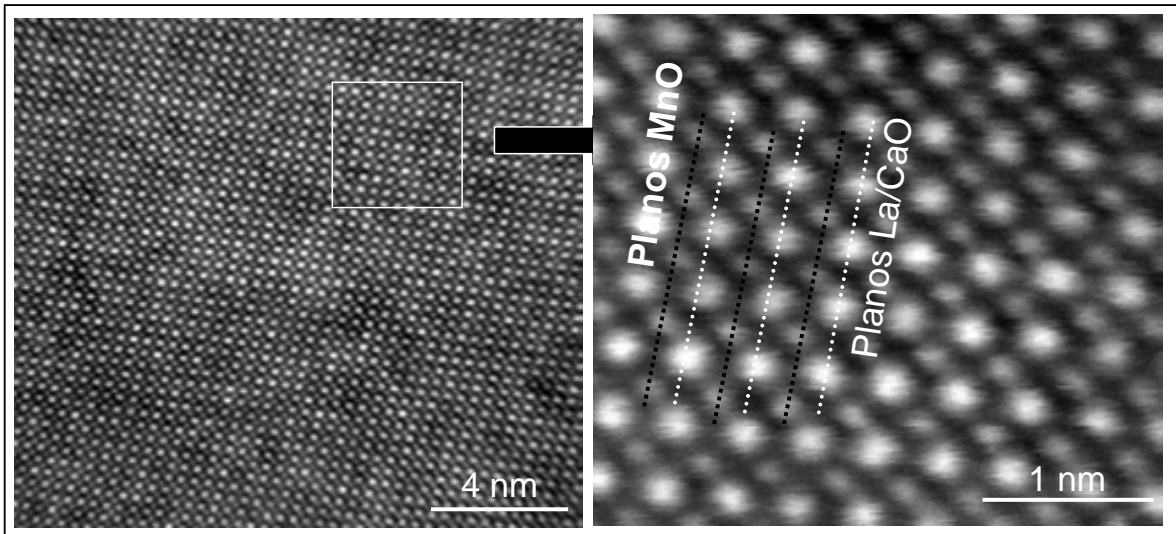


Figura 3. 26.- Imagen en contraste Z para la muestra recocida a 1000 °C donde se observan perfectamente los planos MnO y los La/ CaO. [40]

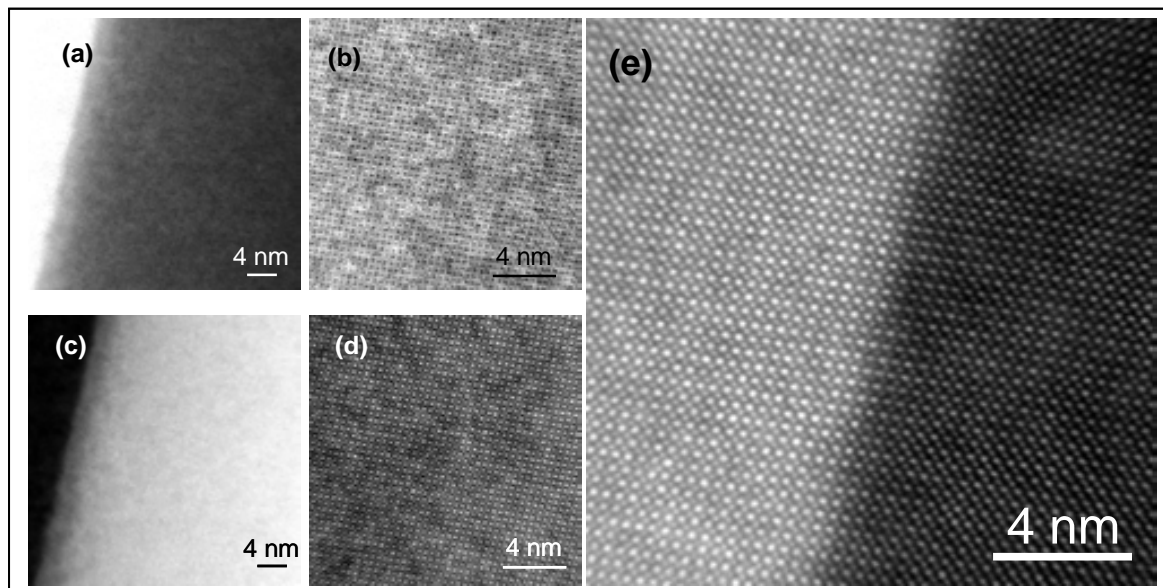


Figura 3. 27.- (arriba) Imágenes de campo claro para la muestra LCMO/ STO recocida a 1000 °C y (abajo) Imágenes de contraste Z para la muestra LCMO/ STO recocida a 1000 °C. (e) Internase de la muestra en contraste Z para la muestra recocida a 1000 °C. [44].

3.4.- Caracterización de capas finas epitaxiales de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre LaAlO_3

En este apartado se mostraran los resultados obtenidos en una serie de capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecida sobre LaAlO_3 (001) de diferentes grosores y sometidas a distintos tratamientos térmicos a alta temperatura en presencia de aire. Concretamente estudiaremos tres grosores distintos y tres tratamientos térmicos distintos. Por tanto, al igual que en el caso LCMO/ STO estudiaremos el efecto del grosor en las propiedades microestructurales y el impacto del recocido. Mientras en el caso LCMO/ STO, el LCMO las capas están totalmente tensionadas en el plano y el LCMO sufre una tensión estructural de expansión, en el caso LCMO/ LAO lo sufrirá por compresión (ver tabla 3.1) por tanto la microestructura de estas muestras mostrara fenómenos de relajación totalmente distintos a las capas de LCMO/ STO.

La medida de grosor de estas muestras, determinado mediante medidas de RRX, no fue tan evidente de realizar como en el caso del LCMO/ STO. Por un lado el sustrato LAO presenta maclas y por lo que aporta dispersión de los rayos X incidentes usados en la RRX (figura 3. 34 (a)). Por otro lado la rugosidad superficial de estas muestras es hasta un orden de magnitud superior. Esto aumentó la dificultad de obtener el patrón de RRX siendo necesarias múltiples medidas y en algunos casos siendo un tipo de medida totalmente infructuosa. En la figura 3. 28 se muestran algunas de las medidas de RRX para esta serie de LCMO/ LAO, obteniendo, a partir de los máximos y mínimos de las oscilaciones, los valores del grosor de las capas de 16 nm, 43 y 96 nm.

En ocasiones, para determinar el espesor de las capas finas crecidas sobre LAO ha sido necesario el uso de una muestra patrón de LCMO/ STO sobre la que determinar el grosor exacto por RRX.

Así en esta serie de muestras de LCMO/ LAO barreremos los espesores de 16 nm, 46 nm y 93 nm y las temperaturas de los tratamientos térmicos en aire 900 °C y 1000 °C para cada uno de estos grosores.

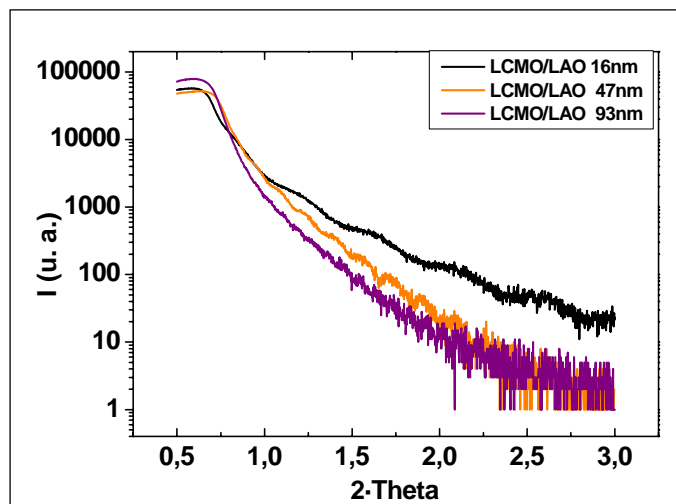


Figura 3. 28.- Reflectometría de rayos X para las muestras de LCMO/ LAO estudiadas en este apartado.

3.4.1.- Caracterización estructural y superficial en función del grosor

Como ya comentamos anteriormente, las muestras crecidas sobre LAO son más rugosas que las crecidas sobre STO. Si observamos las imágenes de AFM (figura 3. 29), veremos como el crecimiento es de carácter granular desde los primeros estadios de crecimiento (figura 3. 29 (b)). Es importante notar que en esta heteroestructura no hay, ni para el grosor más fino, crecimiento tipo terrazas y escalones que replique el sustrato, como era el caso de las heteroestructuras de LCMO/ STO, lo que indica claramente un crecimiento tridimensional desde los primeros estadios de crecimiento de la capa fina.

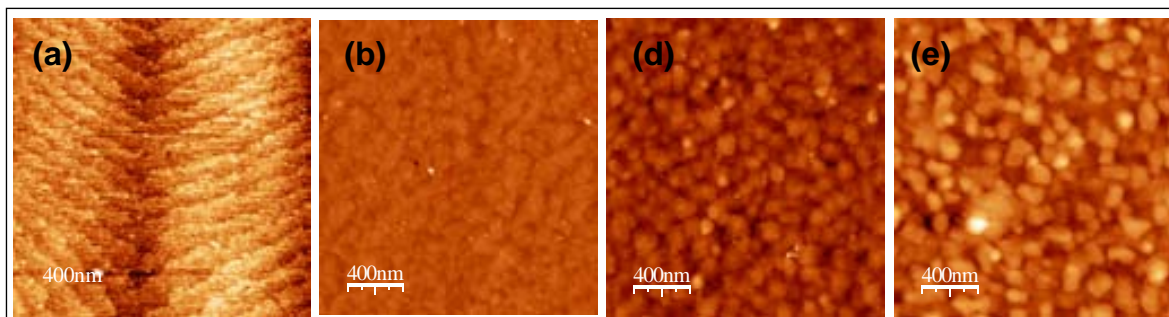


Figura 3. 29.- Imágenes de AFM en modo tapping de las distintas muestras estudiadas en este apartado (a) LAO (001), (b) 16 nm, (c) 46 nm y (d) 93 nm.

Comúnmente es aceptado que este crecimiento tridimensional o granular se produce debido al desajuste estructural compresivo que sufre el LCMO al ser crecido sobre LAO. La existencia de un crecimiento en islas en el caso del sistema LCMO/ LAO, esta bien documentado en la literatura y se ha atribuido al grado de tensión compresiva (-1.8%) al que se halla sometida la estructura del LCMO. Además, el

hecho de que los sustratos de LAO presenten maclas puede añadir una nueva vía de disipación de la tensión estructural y favorecer el crecimiento en islas.

Por otra parte, la rugosidad superficial (RMS) de las capas de LCMO/ LAO aumenta drásticamente con el grosor (ver figura 3. 30) llegando a ser hasta un orden de magnitud superior a la rugosidad obtenida en el caso del sistema LCMO/ STO.

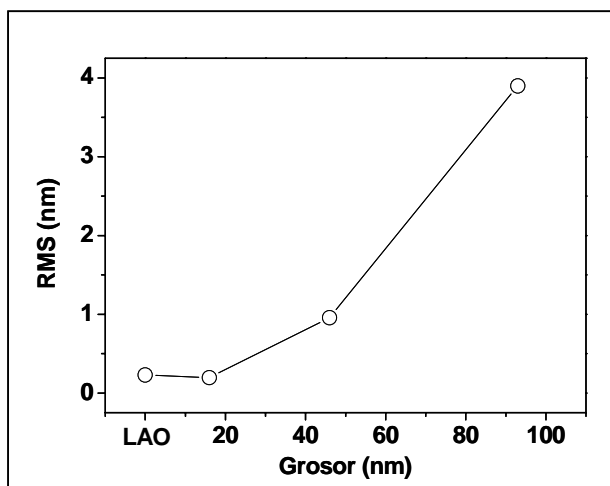


Figura 3. 30.- Evolución de la RMS con el grosor para las muestras estudiadas en este apartado (extraído de la figura 3. 29).

En este punto de la discusión sería interesante el estudio de la difracción de rayos X (XRD) así como de los estados de tensión de las muestras de LCMO/ LAO. Tal como veremos y a pesar de su crecimiento tridimensional, las muestras serán perfectamente epitaxiales respecto al sustrato LAO. Para el estudio de estos aspectos, basaremos nuestras caracterizaciones en la difracción de rayos X y obtendremos los parámetros de celda en y fuera del plano. Posteriormente relacionaremos estos resultados con el análisis de microscopía electrónica de transmisión realizado en el ámbito de una colaboración con la Dra. Francesca Peiró y Sònia Estradé del departamento de electrónica de la Universidad de Barcelona.

En primer lugar y utilizando la geometría θ - 2θ , obtuvimos los valores de los parámetros de celda fuera del plano (c). En la figura 3. 31 (a) se muestra el pico de difracción correspondiente a la reflexión (004) de las muestras. Se puede observar como este pico (004), a medida que el grosor aumenta, se desplaza hacia ángulos mayores, indicando la disminución del parámetro de celda c con el grosor tal como muestra la figura 3. 31 (b). Esta disminución de c es atribuida a la tendencia a la relajación que las capas finas experimentan a medida que su grosor aumenta, acercando sus parámetros de celda a los del material en forma másica.

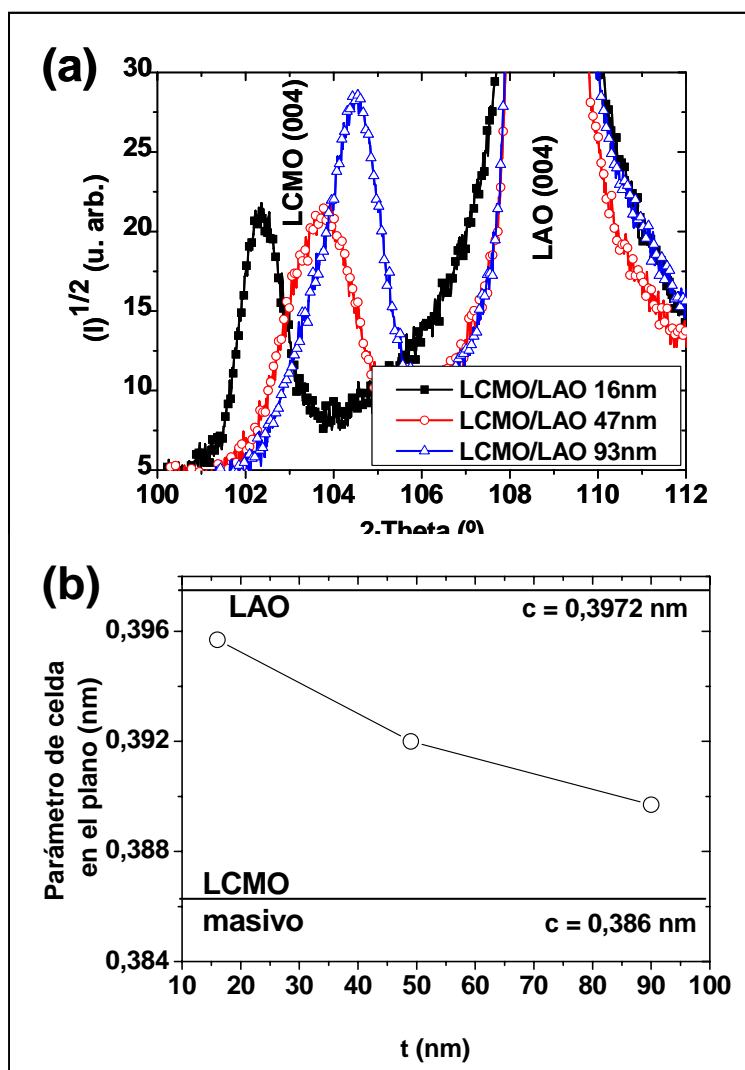


Figura 3. 31.- (a) Difracción de rayos X alrededor del pico (004) del LAO (001) para las muestras de 16 nm, 6 nm y 93 nm de LCMO/ LAO. **(b)** parámetro de celda fuera del plano en función del grosor, extraído de (a).

Si realizamos los barridos de rayos X en el espacio recíproco de esta serie, podemos observar como las muestras de LCMO/ LAO (001) de 16 y 46 nm de grosor se encuentran totalmente tensionadas en el plano (ver figuras 3. 32 (a y b)). En contraste, la muestra más gruesa, la de 93 nm de grosor, se encuentra parcialmente relajada en el plano (ver figura 3. 32 (d)).

En este caso, y a diferencia con el sistema LCMO/ STO para grosores similares de capa fina de manganita de Calcio, se observan indicios claros de la relajación estructural de las capas vírgenes a medida que el grosor aumenta.

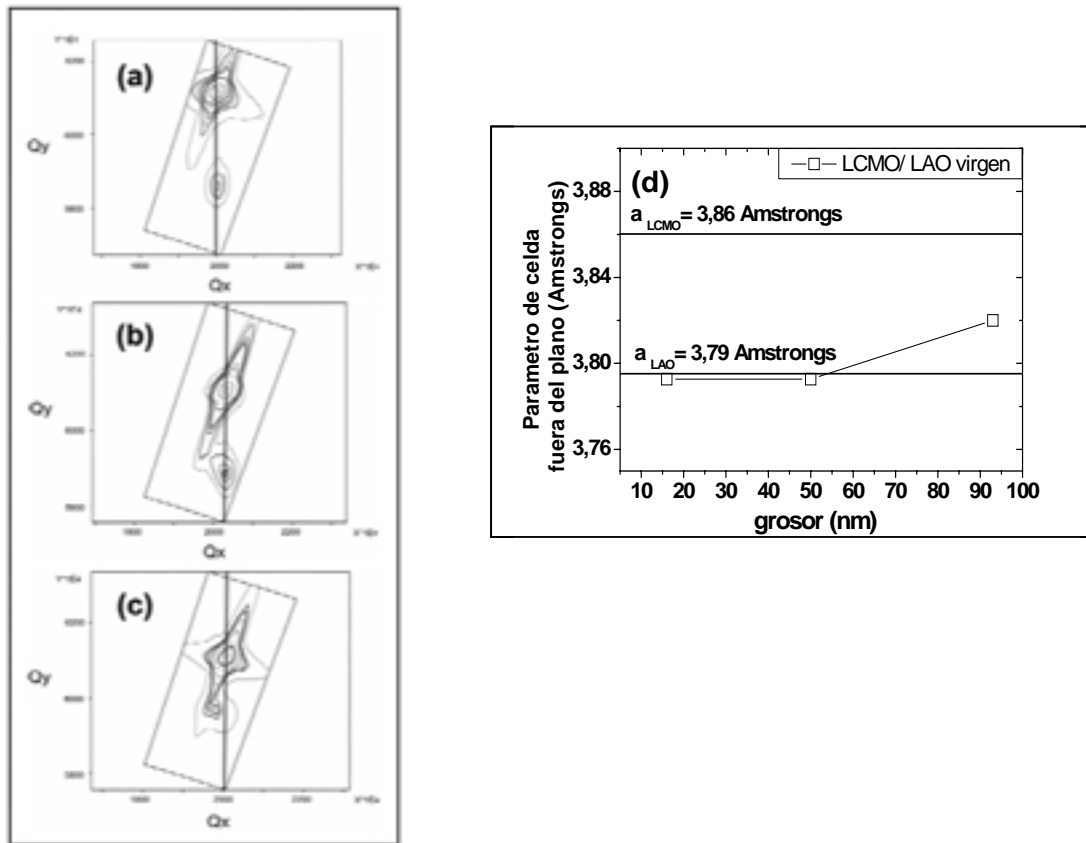


Figura 3. 32.- Barridos en área en la reflexión (1 0 3) para las muestras de LCMO/ LAO (001) (a) 16 nm, (b) 46 nm, (c) 93 nm y (d) evolución del parámetro de celda en el plano en función del grosor de las muestras de LCMO/ LAO.

Esta relajación que sufren las capas finas de LCMO/LAO indica que a partir de un cierto grosor crítico por encima de unos 50 nm, t_c , la capa fina empieza a relajarse; ésta ya que no es capaz de soportar las tensiones existentes. El estado final a partir de esa relajación tendería una situación en la que la capa fina se encontrara totalmente relajada tal como muestra el esquema 3. 33. Esta relajación en el plano esta fundamentada en el crecimiento tridimensional que facilitará la relajación en el plano en contraposición al estado de tensión que es facilitado por un crecimiento bidimensional.

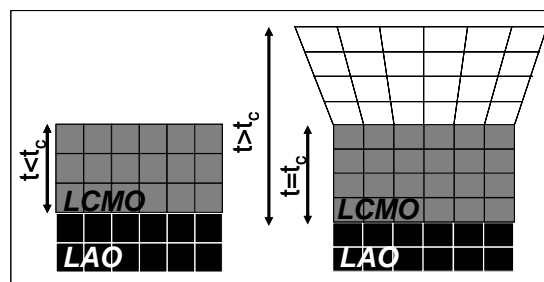


Figura 3. 33.- (Izquierda) Para $t < t_c$ la capa crece totalmente tensionada con el sustrato. (Derecha) Para $t > t_c$ aparecen mecanismos de relajación en la capa fina que hacen que esta se relaje.

En este punto de la caracterización es interesante estudiar el impacto en la microestructura de la relajación y el crecimiento tridimensional de las muestras de LCMO/LAO. Para ello se realizó un estudio de microscopia electrónica de transmisión en función del grosor de las capas finas.

Tal como veremos en las imágenes TEM de alta resolución siguientes, la capa y el sustrato presentan una relación de epitaxia LCMO (0 0 1) [1 0 0] // LAO (0 0 1) [1 0 0] para todas las muestras consideradas.

En la figura 3. 34 (a) se observa la epitaxialidad y el crecimiento tipo cubo sobre cubo de la muestra de 16 nm virgen de LCMO/LAO. El grosor medido a través de esta imagen es de 14 nm, en buen acuerdo con el calculado mediante la RRX. En esta imagen la interfase se muestra abrupta, plana y coherente, y a grandes rasgos, sin presencia de defectos.

Si observamos más detalladamente la interfase (figura 3. 34 (b)) entre el LCMO y el LAO y filtramos esta imagen en la dirección de los planos (0 1 0), podemos concluir que no existen dislocaciones producidas por el desajuste estructural capa-sustrato (*misfit dislocation*) en la dirección de crecimiento [1 0 0]. Principalmente por esa razón podemos concluir que la muestra se encuentra coherentemente tensionada en el plano tal como ya comprobamos de los barridos en área de rayos X de la figura 3. 32.

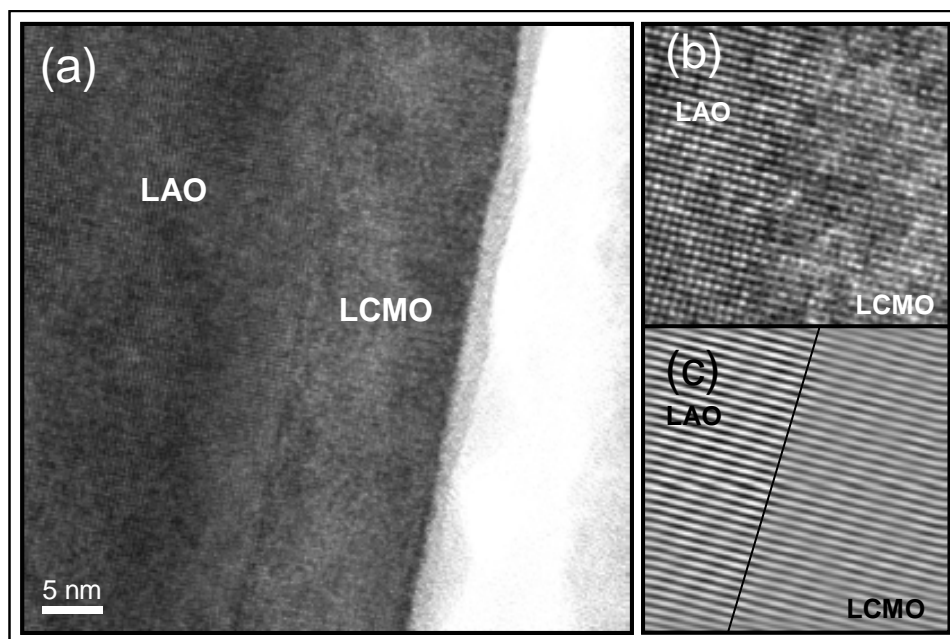


Figura 3. 34.- (a) Imagen de TEM de la muestras de 16 nm virgen. (b) Imagen de TEM de alta resolución de la interfase de al muestra de 16 nm virgen y (c) Filtrado de la imagen (b) para los planos (0 1 0). La línea negra muestra la interfase entre el LCMO y el LAO.

Si estudiamos ahora el aspecto microestructural de la capa de 46 nm virgen podemos ver como también muestra un aspecto epitaxial y un crecimiento cubo sobre cubo. El grosor medido a través de esta imagen es de 48 nm, en buen acuerdo con el

calculado mediante la RRX. En esta imagen la interfase se muestra abrupta, plana y coherente, y a grandes rasgos, sin presencia de defectos.

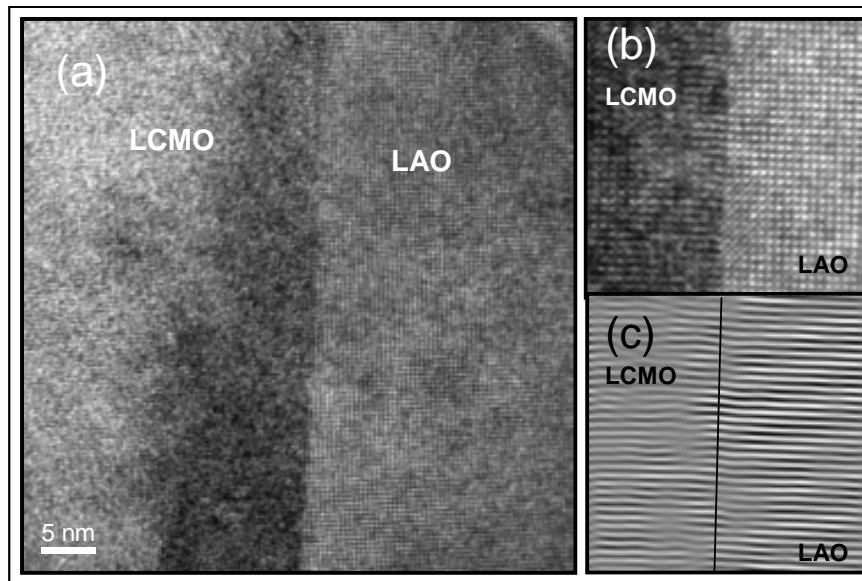


Figura 3. 35.- (a) Imagen de TEM de la muestras de 48 nm virgen. **(b)** Imagen de TEM de alta resolución de la interfase de al muestra de 48 nm virgen y **(c)** Filtrado de la imagen (b) para los planos (0 1 0). La línea negra muestra la interfase entre el LCMO y el LAO

Si, como en el caso de la muestra más fina, analizamos la interfase, podemos observar mucha más distribución de tensiones y alguna misfit dislocación en el filtrado realizado de la figura 3. 35 (b) (ver figura 3. 35 (c)) indicativo de cierto grado de relajación de la muestra aunque tal como vimos en los barridos en área, la mayor parte de la muestra se encuentra en estado de tensión en el plano.

Por tanto hemos visto como las capas más finas presentan una alta epitaxialidad; sin la presencia de dislocaciones que puedan permitir la relajación de éstas. A medida que se ha aumentado el grosor del LCMO, ha aparecido cierto grado de relajación estructural promovido por las dislocaciones debidas al desajuste de parámetros de red entre la capa fina y el sustrato LAO.

Desgraciadamente, no disponemos de este mismo estudio de microscopia electrónica de transmisión para la muestra de 93 nm. Esto es debido a problemas técnicos en la preparación de la muestra para el TEM que no dieron los frutos esperados.

3.4.2.- Caracterización estructural en función del recocido

Una vez estudiada la evolución las capas de LCMO/ LAO con el grosor, en este apartado, veremos como se ven afectadas las propiedades estructurales con los tratamientos térmicos ex - situ a alta temperatura. Para ello, nos basaremos en los

resultados de difracción de rayos X y en el análisis de microscopia electrónica de transmisión realizados en base a la colaboración mencionada anteriormente.

Las temperaturas de recocido ensayadas en este apartado fueron 900 °C y 1000 °C por tanto dispondremos de una serie de nueve muestras, tres de ellas ya estudiadas en el apartado anterior y otras seis del mismo grosor que las anteriores aunque sometidas a tratamientos térmicos ex – situ a alta temperatura en presencia de aire.

La figura 3. 36 muestra los difractogramas alrededor de los picos (004) del LCMO para todas las nueve muestras estudiadas en este apartado.

Las distintas intensidades de los picos (004) del LCMO obtenidas en los difractogramas de la figura 3. 36 son debidas principalmente al maclado que presentan los sustratos de LAO (001) (la intensidad que llega al detector de rayos X depende de la relación de maclas que el haz encuentra en su barrido sobre la muestra).

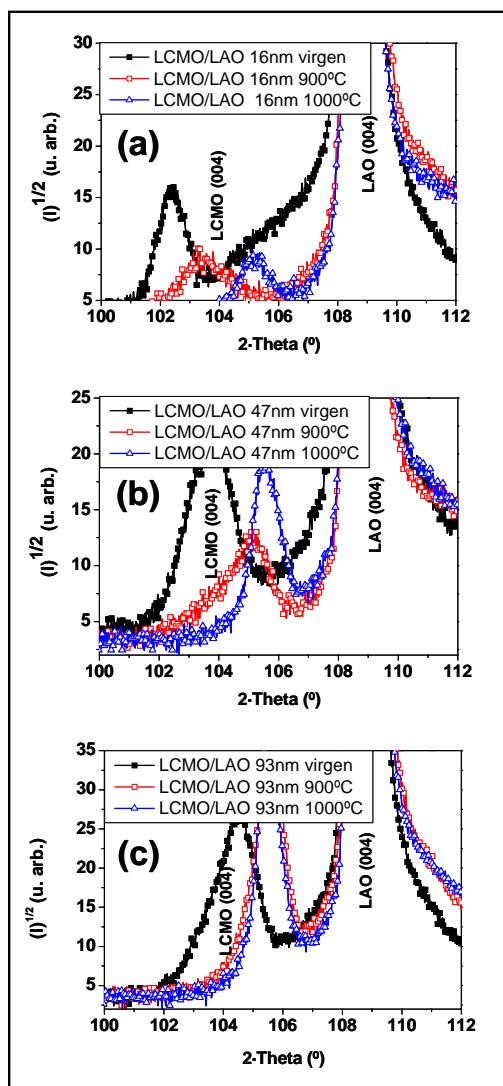


Figura 3. 36.- Difractograma alrededor de los picos (004) del LCMO para las muestras sin recocido, recocida a 900 °C y a 1000 °C (a) 16 nm, (b) 46 nm y (c) 90 nm.

Podemos observar, de las figuras 3. 36, como el pico (004) del LCMO se desplaza hacia valores superiores de 2θ a medida que la temperatura del tratamiento térmico de las muestras aumenta, del mismo modo que ocurría en función del grosor de las capas finas. Esto indica que el parámetro de celda fuera del plano disminuye con el recocido acercándose al valor del LCMO en forma masiva, tal como se resume en la figura 3. 37.

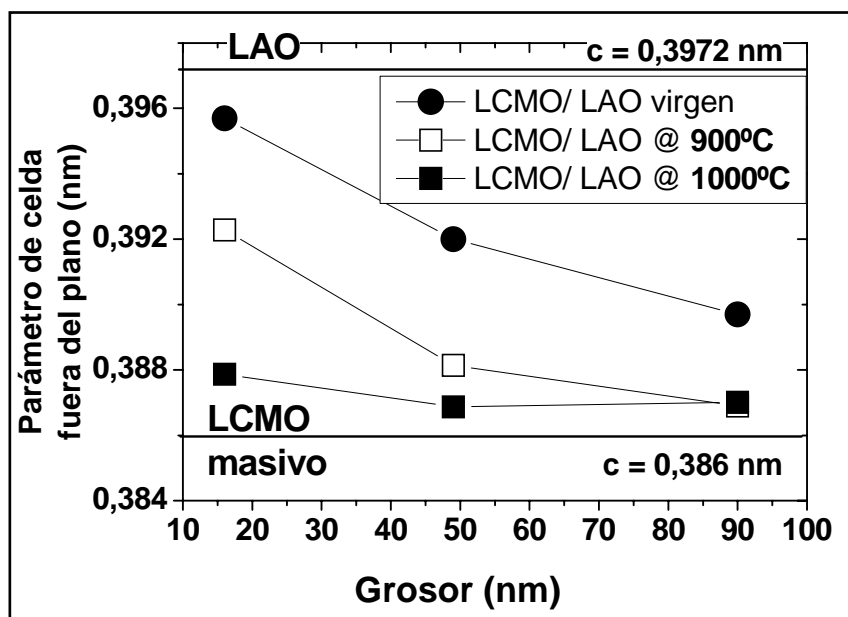


Figura 3. 37.- Parámetros de celda fuera del plano para las muestras estudiadas en este apartado.

La tendencia de esta serie capas finas representadas en la figura 3. 37 es similar para el grosor que para el recocido, es decir, la relajación se ve favorecida por los tratamientos térmicos a alta temperatura de la misma manera que se veía favorecida por el aumento de grosor.

Por otro lado se determinaron los parámetros de celda en el plano a partir de los barridos en área de la reflexión (1 0 3) resultando una relajación evidente de estos a medida que el recocido de las capas se hacia a temperaturas más elevadas tal como muestra la figura 3. 38;

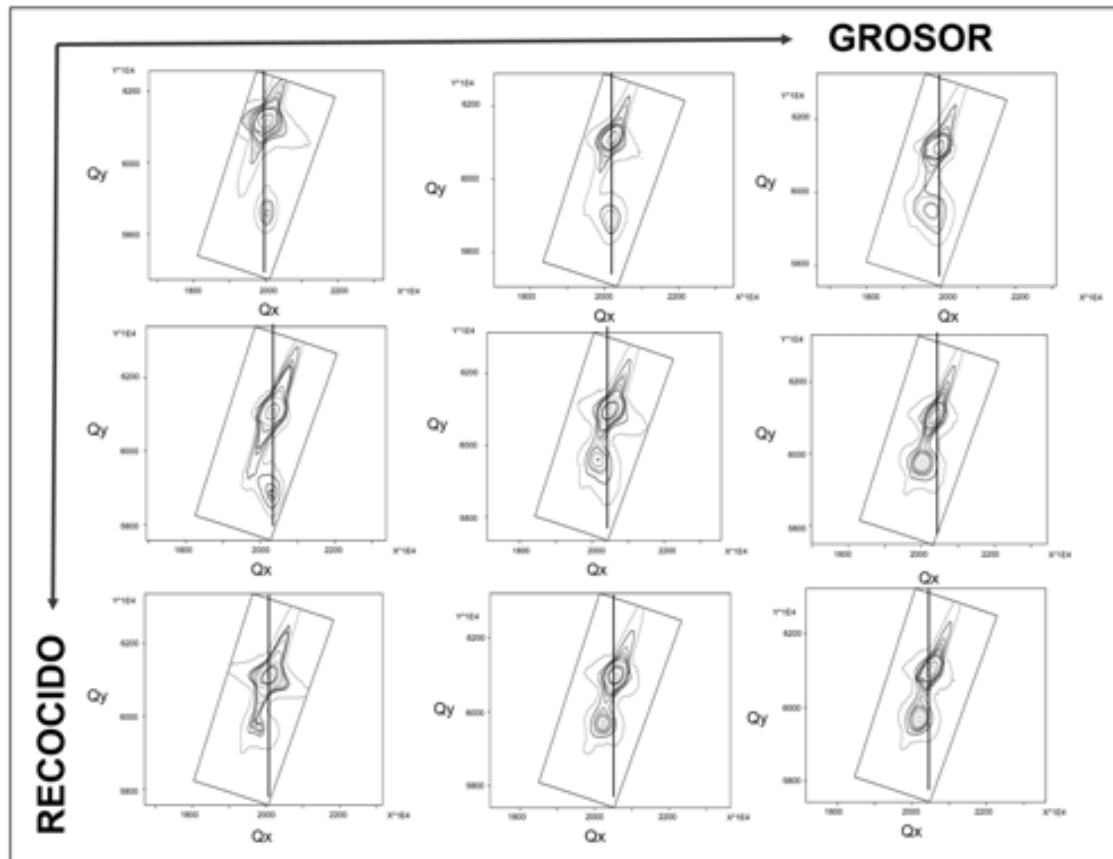


Figura 3. 38.- Barridos en área de la reflexión (1 0 3) para las muestras estudiadas en este apartado; en función del recocido.

A modo de resumen del estado de tensiones en el plano de esta serie de muestras de LCMO/ LAO, en la figura 3. 39 se muestran los distintos parámetros de celda en el plano (a) en función del grosor y la temperatura del tratamiento térmico en aire. Solamente las muestras de 16, 46 nm vírgenes y la de 16 tratada a 900 °C mantienen el estado de tensión en el plano. Por otro lado, la muestra de 93 nm de grosor ya crece relajada parcialmente en el plano.

Una tendencia general de todos los grosores es que a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta, su estado de tensiones disminuye, i. e., su parámetro de celda en el plano aumenta hasta alcanzar el valor del LCMO en forma masiva para los tratamientos de 1000 °C

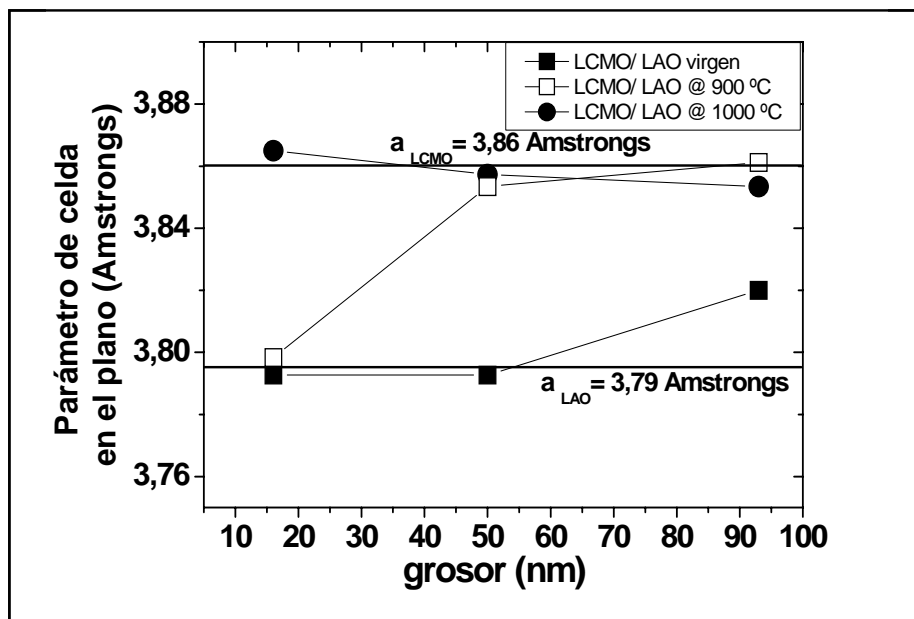


Figura 3. 39.- Valores del parámetro de celda en el plano (extraídos de la figura 3. 47) para las muestras vírgenes y tratadas en alta temperatura.

Del mismo modo que hicimos en el apartado anterior sería interesante estudiar como este efecto de relajación de las muestras LCMO/ LAO afecta a la microestructura. Para ello, de la misma forma que cuando lo estudiamos en función del grosor de las capas finas, se realizó un estudio de microscopia electrónica de transmisión (TEM) sobre las muestras tratadas a 1000 °C.

En la figura 3. 40 (a) se observa la alta epitaxialidad y el crecimiento tipo cubo sobre cubo de la muestra de 16 nm tratada a 1000 °C de LCMO/ LAO. Podemos ver como, de la misma manera que en el caso de su homóloga (figura 3. 34), la interfase es plana y abrupta aunque la mosaicidad de la muestra ha aumentado con el tratamiento térmico a alta temperatura. Si realizamos el mismo proceso de filtrado de la figura 3. 40 (b) que realizamos con las imágenes de las muestras vírgenes, podemos observar, en la dirección de crecimiento [1 0 0], alguna dislocación producida por el desacoplo de parámetros de red. Principalmente por esta razón podemos concluir que la muestra se encuentra ya relajada en el plano tal como vimos en la figura 3. 38 y que las tensiones han sido disipadas a través de la formación de estos defectos de apilamiento.

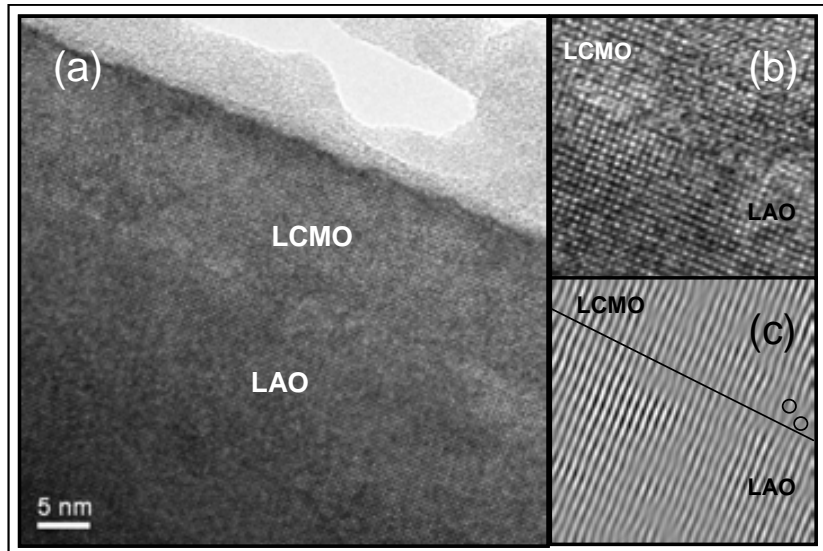


Figura 3. 40.- (a) Imagen de TEM de la muestras de 16 nm tratada a 1000 °C. (b) Imagen de TEM de alta resolución de la interfase de al muestra 16 nm tratada a 1000 °C y (c) Filtrado de la imagen (b) para los planos (0 1 0). La línea negra muestra la interfase entre el LCMO y el LAO y los círculos indican defectos de apilamiento.

Si estudiamos ahora el aspecto microestructural de la capa de 46 nm tratada a 1000 °C (figura 3. 41) podemos ver como también muestra un aspecto epitaxial y un crecimiento cubo sobre cubo. De la misma forma que en el caso anterior, aparecen dislocaciones y defectos de apilamiento que producen la relajación estructural de la capa fina.

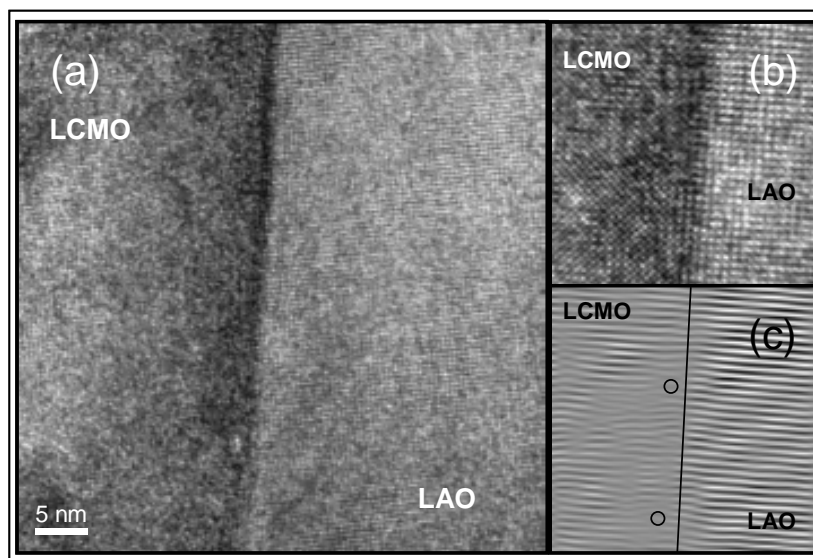


Figura 3. 41.- (a) Imagen de TEM de la muestras de 46 nm tratada a 1000 °C. (b) Imagen de TEM de alta resolución de la interfase de al muestra 46 nm tratada a 1000 °C y (c) Filtrado de la imagen (b) para los planos (0 1 0). La línea negra muestra la interfase entre el LCMO y el LAO y los círculos indican defectos de apilamiento.

Finalmente podemos decir que el mecanismo de relajación tanto aumentando el grosor de éstas como la temperatura del tratamiento térmico de las capas finas de LCMO/ LAO es debido principalmente a la formación de defectos microestructurales.

3.5.- Conclusiones

En la parte inicial de este capítulo se han descrito los distintos procesos llevados a cabo para el crecimiento de las capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ y los posibles posteriores tratamientos térmicos ex – situ a alta temperatura al que pueden haber sido sometidas las muestras. En el primer bloque de este apartado se detallaron los procesos de optimización superficial de los sustratos previos al crecimiento de capas finas con el objetivo de obtener capas finas planas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, obteniendo morfologías de terrazas y escalones aptas para el crecimiento plano de óxidos complejos, solamente, para los sustratos de SrTiO_3 . En los sustratos de LaAlO_3 los resultados de optimización superficial no fueron tan satisfactorios. Posteriormente se describieron las condiciones de crecimiento usadas en el sistema de pulverización catódica en base estudios previos del grupo. Finalmente se describió el proceso a alta temperatura al que se llevaron las muestras con el objetivo de mejorar sus propiedades magnéticas y eléctricas tal y como se verá detalladamente en los capítulos posteriores.

Por otro lado, se han descrito los dos sistemas de heteroestructuras crecidas y sus propiedades estructurales; por una parte el sistema $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecido sobre SrTiO_3 y por otra el sistema $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecido sobre LaAlO_3 donde el estado de tensiones, en estas dos heteroepitaxias, es radicalmente distinto. Mientras en el primer caso (LCMO/ STO) la manganita crece expandida en el plano, en el segundo caso lo hace comprimida.

Para el LCMO crecido sobre STO, se mostró como durante el proceso de crecimiento, la rugosidad superficial aumentaba a medida que lo hacía el grosor de la capa y debido a la transición de modo de crecimiento 2D a 3D que se produce en este sistema. Todo y este cambio de modo de crecimiento, las capas finas de LCMO/ STO crecen totalmente tensionadas en el plano y epitaxiales.

Finalmente el sistema LCMO/ STO hemos visto la evolución de las propiedades estructurales con el grosor y el recocido, observando que el estado de tensiones en el plano se mantiene en gran medida tras el aumento de grosor o de recocido aunque no ocurre lo mismo con el parámetro de celda fuera del plano, este crece a medida que lo hace el grosor y la temperatura del tratamiento térmico ex – situ, tendiendo al valor correspondiente al material en su forma masiva.

En el segundo de los sistemas descritos, el LCMO/ LAO, el comienzo muestra un crecimiento tridimensional lo que da lugar a capas de aspecto granular con rugosidades superficiales mucho más elevadas que en el sistema LCMO/ STO. Hemos estudiado el estado de tensiones en función del grosor de las capas finas y de los

tratamientos térmicos en presencia de aire, observando como las capas se relajan tanto al aumentar el grosor como la temperatura del tratamiento térmico.

Esta relajación en el plano ab promueve la aparición de defectos microestructurales causantes de la relajación de la estructura cristalina.

3.6.- Bibliografía

- [1] J. M. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor, *Science* **286**, 507 (1999).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Vandau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
- [3] B. D. Schrag, A. Anguelouch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Y. Lu, P. L. Trouilloud, A. Gupta, R. A. Wanner, W. J. Gallagher, P. M. Rice, and S. S. P. Parkin, *Applied Physics Letters* **77**, 2373 (2000).
- [4] M. H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, *Physical Review B* **61**, 14905 (2000).
- [5] Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid, *Physical Review B* **54**, R8357 (1996).
- [6] S. Y. Chou, *Proceeding of the IEEE* **85**, 652 (1997).
- [7] Hauser H. et al, *Journal magnetism and magnetic materials* **215**, 788 (2000).
- [8] L. Balcells, E. Calvo, and J. Fontcuberta, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242**, 1166 (2002).
- [9] E. W. Plumier, *Surface Science* **1**, 500 (2002).
- [10] F. Sanchez, I. C. Infante, U. Luders, L. Abad, and J. Fontcuberta, *Surface Science* **600**, 1231 (2006).
- [11] M. H. Jo, N. D. Mathur, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, *Applied Physics Letters* **77**, 3803 (2000).
- [12] U. Luders, M. Bibes, K. Bouzouane, E. Jacquet, J. P. Contour, S. Fusil, J. F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, and A. Fert, *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- [13] S. Valencia, L. Balcells, J. Fontcuberta, and B. Martinez, *Applied Physics Letters* **82**, 4531 (2003).
- [14] O. I. e. a. Levedev, *Philosophical Magazine A* **79**, 1461 (1999).
- [15] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski, *Physical Review Letters* **8706** (2001).
- [16] J. Simon, T. Walther, W. Mader, J. Klein, D. Reisinger, L. Alff, and R. Gross, *Applied Physics Letters* **84**, 3882 (2004).
- [17] www.crystec.de.
- [18] Blank et al., *Physica C* **339**, 215 (2000).
- [19] M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, and E. Jedryka, *Physical Review B* **66** (2002).

- [20] M. Kawasaki, M. Izumi, Y. Konishi, T. Manako, and Y. Tokura, *Materials Science and Engineering* **B63**, 49 (1999).
- [21] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994).
- [22] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, *Applied Physics Letters* **73**, 2920 (1998).
- [23] K. Iwahori, S. Watanabe, M. Kawai, K. Mizuno, K. Sasaki, and M. Yoshimoto, *Journal of Applied Physics* **88**, 7099 (2000).
- [24] L. Abad, Treball de recerca en el programa de ciencia de materials (2005).
- [25] www.thermocoaux.fr,
- [26] S. Valencia, Treball de recerca en el programa de ciencia de materials (2001).
- [27] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, S. Sena, B. Martinez, J. Fontcuberta, S. Nadolski, M. Wojcik, and E. Jedryka, *Journal of Applied Physics* **89**, 6686 (2001).
- [28] S. Pignard, H. Vincent, J. P. Senateur, J. Pierre, and A. Abrutis, *Journal of Applied Physics* **82**, 4445 (1997).
- [29] L. Abad, En preparacion (2007).
- [30] J. C. Lee, S. Y. Je, S. I. Park, Y. J. Yi, G. I. Jang, H. S. Song, D. G. You, and K. Jeong, *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **20**, 2115 (2002).
- [31] A. De Santis, G. Barucca, F. Bobba, R. Caciuffo, K. Fröhlich, M. Pripko, and A. M. Cucolo, *Journal magnetism and magnetic materials* **272**, 1501 (2004).
- [32] B. Wiedenhorst, C. Hofener, Y. F. Lu, J. Klein, L. Alff, R. Gross, B. H. Freitag, and W. Mader, *Applied Physics Letters* **74**, 3636 (1999).
- [33] M. Ziese, H. C. Semmelhack, and K. H. Han, *Physical Review B* **68** (2003).
- [34] S. I. Park, K. H. Jeong, Y. S. Cho, and C. S. Kim, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242**, 692 (2002).
- [35] V. G. Prokhorov, V. A. Komashko, V. L. Svetchnikov, Y. P. Lee, and J. S. Park, *Physical Review B* **69** (2004).
- [36] T. Wu and et al., *Journal of Applied Physics* **93**, 5507 (2003).
- [37] F. Sanchez, I. C. Infante, L. Abad, U. Luders, L. Balcells, B. Martinez, and J. Fontcuberta, *Thin Solid Films* **495**, 154 (2006).
- [38] WS*M,
- [39] F. Sanchez, M. V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, G. Herranz, B. Martinez, and J. Fontcuberta, *Applied Physics Letters* **83**, 902 (2003).
- [40] F. Sanchez, G. Herranz, I. C. Infante, J. Fontcuberta, M. V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, and M. Varela, *Applied Physics Letters* **85**, 1981 (2004).

- [41] J. Drug and et al., Physica A **47**, 313 (2002).
- [42] M. G. Lagally and Z. Y. Zhang, Nature **417**, 907 (2002).
- [43] [http: and www.esrf.eu/computing/scientific/xop/extensions.html](http://www.esrf.eu/computing/scientific/xop/extensions.html).
- [44] L. Abad, V. Laukhin, S. Valencia, M. Varela, L. Balcells, and B. Martinez, Advances in Science and Technology **52**, 81 (2006).
- [45] M. Varela, Comunicacion privada (2006).

Capítulo 4

PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE DE CAPAS FINAS EPITAXIALES DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

4.1.- Introducción

4.2.- Propiedades magnéticas y de transporte en capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre SrTiO_3

- 4.2.1.- Efectos derivados del espesor de las capas.
- 4.2.2.- Impacto de los tratamientos térmicos en las propiedades magnéticas.
- 4.2.3.- Impacto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades de transporte.
- 4.2.4.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre la densidad de portadores
- 4.2.5.- Medidas de resistencia transversal en función de la temperatura.

4.3.- Propiedades magnéticas y de transporte en capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre LaAlO_3

- 4.3.1.- Efectos derivados del espesor de las capas.
- 4.3.2.- Impacto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades magnéticas.
- 4.3.3.- Impacto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades de transporte.

4.4.- Conclusiones

4.5.- Bibliografía

Capítulo 4

PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE DE CAPAS FINAS EPITAXIALES DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

4.1.- Introducción

Es bien conocido que en el caso de las manganitas existe una fuerte tendencia a la segregación de carga [1,2,3,4,5,6,7], que se llega a manifestar incluso en el caso de las muestras óptimamente dopadas ($x=1/3$) tal como han demostrado distintos autores con el uso de diversas técnicas experimentales [1,8,9,10,11,12,13].

Bajo estas circunstancias, la existencia de interfases y efectos de tensión estructurales, como en el caso de capas finas y heteroestructuras, se pueden generar defectos microestructurales, efectos de tensiones, etc., que actúen como centros de nucleación para los procesos de segregación de carga [14,15,16,6]. Por otro lado, debido a la íntima relación entre propiedades magnéticas y de transporte en las manganitas, estos procesos de segregación de carga, repercutirán de una manera muy importante en estas propiedades haciendo caer drásticamente parámetros tales como la T_C o la M_S tal como se ha evidenciado en numerosas ocasiones [17,18,19,15,20,21,22,23,24,25].

Algunos autores consideran que estos efectos de segregación de carga son intrínsecos pero aún esta por clarificar cual de es el rol que juegan los defectos

microestructurales y los mecanismos de crecimiento epitaxial en las propiedades de estos óxidos complejos [26,1,27,28,29,30,24].

En trabajos previos del grupo de materiales magnéticos y superconductores del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) se observó como, las muestras epitaxiales tensionadas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) crecidas sobre SrTiO_3 (001) (STO) por pulverización catódica (ver 3. 5. 2), mostraban propiedades magnéticas (T_c y M_s) degradadas respecto a los valores del material en forma masiva ($T_c=270$ K y $M_s= 591$ emu/ cm^3) [31,5].

Estas temperaturas de Curie y/ o magnetizaciones de saturación degradadas respecto a los valores del material en forma masiva mejoraban sustancialmente mediante tratamientos térmicos de las muestras a alta temperatura (1000 °C) y en atmósfera de aire [32,33,34,35,36,37,38,39,40,41]. Se obtuvieron, de forma absolutamente reproducible, muestras con $M_s= 581$ emu/ cm^3 y $T_c= 260$ K tal como mostraremos en las próximas líneas (ver 4. 2) [33].

En este capítulo se analizará el efecto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades magnéticas y de transporte en capas de LCMO con diferentes espesores [42,43,44,45,46].

El capítulo se subdivide en dos bloques fundamentales; en el primer bloque se describirán las propiedades magnéticas y de transporte de capas finas epitaxiales de LCMO crecidas sobre STO (001) antes y después de realizarles tratamientos térmicos ex-situ. Veremos como estas medidas nos permitirán analizar el origen de la degradación de las propiedades magnéticas y de transporte en las capas vírgenes. Discutiremos también sobre el posible papel de la no estequiometría en oxígeno en la degradación de dichas propiedades.

En el segundo bloque se realizara un estudio similar para capas finas de LCMO crecidas sobre LAO antes y después del recocido, para las dos series de muestras presentadas en el capítulo 3; en función del grosor y de la temperatura del tratamiento térmico y veremos como para este caso aparece una superficie magnéticamente muerta y especialmente importante para las capas finas vírgenes.

4.2.- Propiedades magnéticas y de transporte de capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre SrTiO_3 (001)

En este apartado estudiaremos las dos series de muestras de LCMO cuya caracterización estructural se presentó en el capítulo anterior (ver capítulo 3), es decir, una serie en la que se varió el grosor de la capa de LCMO sobre el STO y otra serie que, a un grosor fijo (50 nm) se varió la temperatura de recocido [33].

En primer lugar fijaremos nuestra atención en la serie en la que hemos variado únicamente el tiempo de crecimiento y, por tanto, el grosor de la capa del LCMO. Recordemos que toda esta serie se encuentra bajo tensión biaxial en el plano y que el parámetro de celda fuera del plano aumenta a medida que lo hace el espesor de la capa (ver 3. 4. 1). En el apartado siguiente analizaremos que impacto este efecto tiene en las propiedades magnéticas y de transporte.

Posteriormente fijaremos nuestra atención en la serie en la que hemos variado únicamente los tratamientos térmicos a grosor de capa constante de 50 nm y trataremos como se ven afectadas las propiedades eléctricas y magnéticas en función del tratamiento térmico realizado.

4.2.1.- Efectos derivados del espesor de las capas.

Las propiedades magnéticas de las muestras, temperatura de Curie (T_C) y magnetización de saturación (M_S), muestran una clara evolución en función del grosor de las capas (ver figura 4. 1).

En la figura 4.1 mostramos las curvas $M(T)$, a un campo aplicado de 5000 Oe, para algunas de las muestras descritas estructuralmente en el capítulo 3 (ver 3.4.1), observando como tanto la magnetización a baja temperatura como la T_C aumentan a medida que la capa de manganita se hace más gruesa.

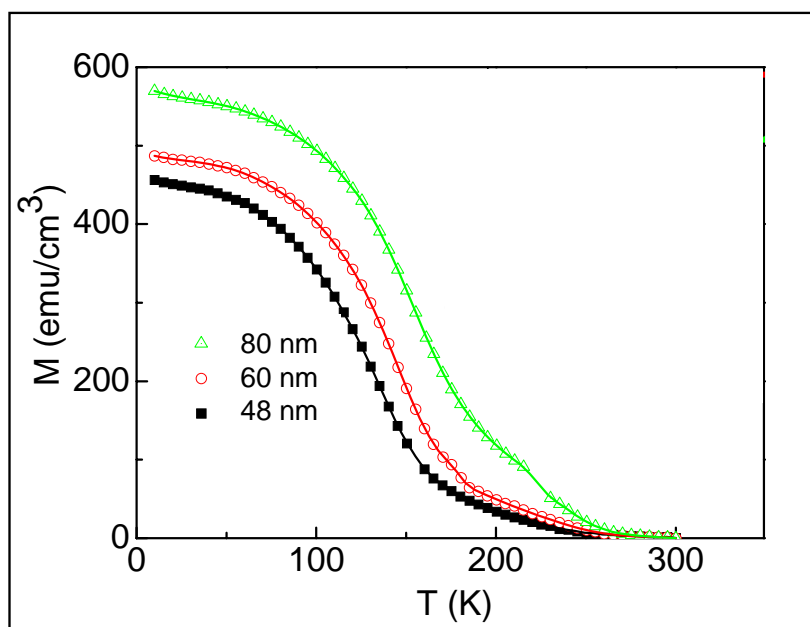


Figura 4.1.- Curvas de magnetización vs temperatura para distintas muestras de LCMO/ STO. $H= 5000$ Oe.

Este resultado pone de manifiesto que la disminución del grosor de las capas lleva aparejado un claro deterioro de las propiedades magnéticas de las mismas

[47,44]. La disminución de T_C de las capas podría explicarse considerando la fuerte tensión estructural a la que las capas están sometidas debido al desacople de los parámetros de red. En las capas más delgadas, esta tensión, es mayor, mientras que cuando el grosor aumenta, la energía elástica acumulada en la estructura es muy grande y se disipa parcialmente mediante diferentes mecanismos (cambio de volumen de la celda, aparición de defectos microestructurales...). Esta tensión estructural puede generar distorsiones de la estructura perovskita, tales como variaciones en el ángulo de enlace Mn-O-Mn o incluso de las distancias de enlace. Estas variaciones de ángulo y/o distancia de enlaces podrían pues explicar la disminución de T_C [48,49].

Si bien, por un lado las medidas de difracción de rayos X en el plano (ver figura 3. 17) muestran que todas estas muestras se encuentran tensionadas en el plano, el grado de relajación no es el mismo en esta serie debido a que el parámetro de celda fuera del plano (c) aumenta con el grosor (ver figura 3. 16) y por tanto el grado de distorsión c/a cambia [31]. Es de destacar que si bien la variación de los parámetros estructurales (ángulos y distancias de enlace Mn-O-Mn) permiten atisbar una posible explicación para la disminución de T_C , en ningún caso permiten explicar la disminución de la magnetización de saturación para muestras muy delgadas .

La disminución de la M_S solo podría explicarse como resultado de la variación de la densidad de portadores de carga en función del grosor de las capas. Algunos mecanismos que permitieran entender la reducción de M_S podrían ser deficiencias en el contenido de oxígeno de las capas o efectos de segregación de fase, ya sean por segregación de fases electrónicas o segregación cationica, ocasionadas por la existencia de fuertes tensiones estructurales o por la aparición de defectos generados por ellas [26,42,50,51,17,18,52,53,36].

En ocasiones, esta degradación de M_S para capas extrafinas ha estado atribuida a la existencia de una capa muerta superficial. La figura 4. 2 muestra la dependencia de la magnetización de saturación con respecto al grosor de la capa fina para las muestras vírgenes. Para la serie de muestras de LCMO/ STO (figura 4. 2 (inset)) el valor de esta capa magnéticamente muerta de la superficie es casi inexistente y se ha determinado mediante la extrapolación cero de la M_S -grosor vs. grosor de las capas. Este valor tan pequeño de la capa muerta superficial impedirá, en algunas de las medidas presentadas en el capítulo 6 sobre el sistema LCMO/ STO, la interpretación de los datos por la limitación que impone la resolución del microscopio de fuerzas atómicas utilizado. En el caso de las muestras que estudiaremos en el apartado siguiente, i. e. muestras de LCMO/STO con tratamientos térmicos a alta temperatura, esta capa muerta superficial resultará aun más fina y por tanto indetectable con medidas macroscópicas.

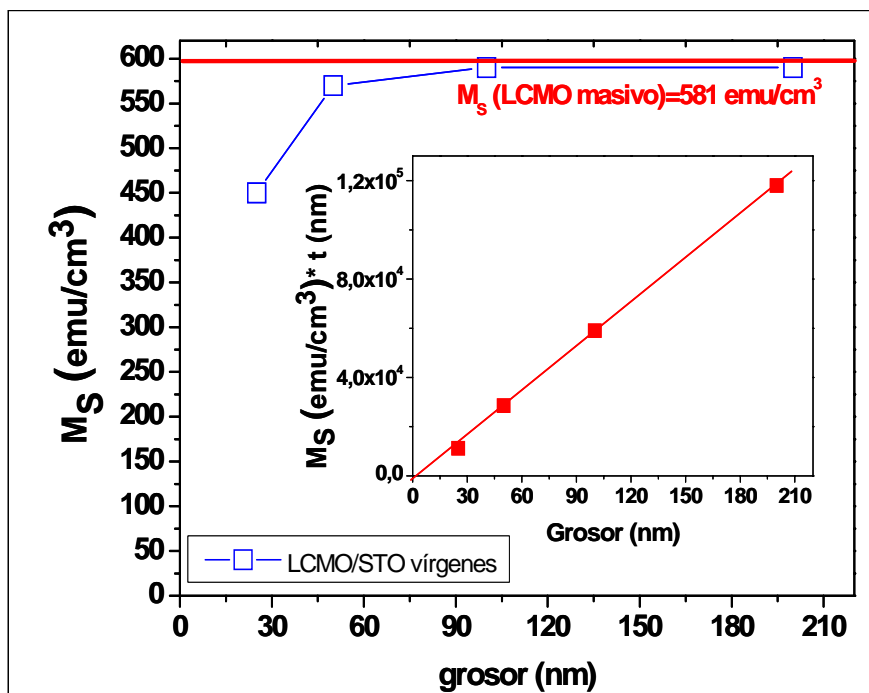


Figura 4.2.- Magnetización de saturación vs grosor de las capas de LCMO/STO vírgenes (inset) Magnetización de saturación por el grosor respecto al grosor.

4.2.2.- Impacto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades magnéticas

Tal como mostramos en el apartado 3. 4. 2, el efecto en la microestructura de los tratamientos térmicos de capas finas epitaxiales de LCMO de grosor fijo (50 nm) es similar al efecto que produce el aumento del grosor. Tanto en un caso como en el otro, las capas finas continúan tensionadas en el plano y su parámetro de celda fuera del plano aumenta a medida que lo hace el grosor de la capa fina o la temperatura del tratamiento térmico.

En este apartado estudiaremos la mejora sustancial que experimentan las capas finas de 50 nm, estudiadas en el capítulo anterior, al ser sometidas a tratamientos térmicos a alta temperatura en presencia de aire. Por otro lado, discutiremos cual es el fenómeno que juega el papel más importante en esta mejora de las propiedades magnéticas. Cabe decir que el tema no quedara totalmente aclarado hasta el capítulo siguiente (capítulo 5).

Para este estudio se crecieron simultáneamente (ver A. 2. 1) tres capas finas de LCMO/STO (001) de 5x5x0.5 mm² y de 50 nm de grosor. Para más detalles sobre el crecimiento de estas capas, se puede consultar el apartado 3. 3. La estimación del grosor fue extraída, en primera instancia, a partir de la calibración por tiempo del crecimiento y posteriormente con RRX.

Como ya hemos comentado anteriormente, algunas de estas capas fueron sometidas a tratamientos térmicos en presencia de aire; las temperaturas de recocido utilizadas fueron: 800 °C, 900 °C y 1000 °C, con una duración de dos horas y a un ritmo de calentamiento/ enfriamiento de 5 °C/ min.

Para asegurarnos de que todas las muestras partían del mismo punto inicial, se cortaron dos de las tres muestras en dos piezas idénticas y se trataron tres de las piezas a las distintas temperaturas ($T_a = 800\text{ °C}$, 900 °C o 1000 °C).

En la figura 4.3 se muestra, de la misma manera que se presentó para el estudio en función del grosor, la medida de la magnetización en función de la temperatura para las muestras sometidas a los distintos tratamientos térmicos. Estas medidas fueron realizadas a un campo $H = 5000\text{ Oe}$ y con la superficie de la muestra orientada paralela al campo aplicado.

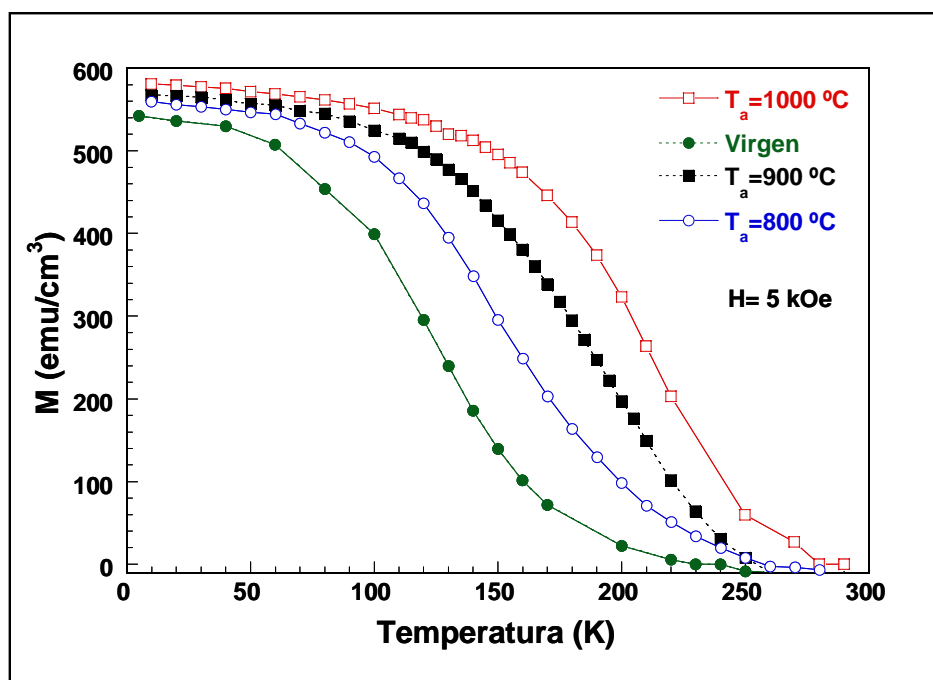


Figura 4.3.- Curvas de magnetización vs temperatura para distintas muestras de LCMO/ STO de 50 nm en función del recocido al que son sometidas [33].

Se observa de la figura 4.3 que la capa virgen presenta una T_C y una M_S claramente inferiores a las del material masiva ($T_C^{\text{masico}} = 285\text{ K}$ y $M_S^{\text{masico}} = 591\text{ emu/cm}^3$). Por otro lado, observamos como, mediante los procesos de recocido a alta temperatura, T_C y M_S pueden mejorarse sustancialmente llegando, para $T_a = 1000\text{ °C}$, a valores muy próximos a los determinados para el material en forma masiva [33].

Tal y como mencionamos anteriormente, únicamente la variación de los parámetros estructurales no puede explicar la variación de T_C y M_S simultáneamente.

Es necesario, pues, buscar otras posibilidades que permitan explicar la variación observada en ambas magnitudes.

La mejora de T_C y M_S con los tratamientos térmicos se puede explicar en base a diferentes mecanismos:

1.- Incorporación de oxígeno a la estructura cristalográfica del LCMO, incrementando por tanto la densidad de portadores y acercando la temperatura T_C y la magnetización M_S de las capas finas a los valores del material en forma masiva.

2.- Incremento de los portadores de carga itinerantes debido a la liberación de carga que se encontraba anclada en defectos microestructurales o en zonas de orden de carga. Estas zonas de orden de carga pueden estar ligadas a defectos o relacionadas con tensiones estructurales generadas en el crecimiento de las muestras e inducidas por el desajuste entre los parámetros de celda de la muestra y el sustrato.

En las próximas líneas discutiremos cada una de estas posibilidades y veremos cual es la que mejor se adapta a nuestros resultados experimentales.

4.2.3.- Impacto de los tratamientos térmicos en las propiedades de transporte

Las medidas de las propiedades de transporte se realizaron sobre muestras litografiadas. El patroneo de las muestras se realizó con técnicas habituales de fotolitografía y ataque ácido en solución acuosa tal como se detalla en el anexo 1 (A. 6. 1).

El patrón utilizado se muestra en la figura 4. 4 Con esta geometría, dispondremos pues de dos modos de realizar las medidas. Por un lado la longitudinal (R_{XX} en la que los contactos de tensión se realizan en los puntos 1 y 2 ó 3 y 4) y, por otro, la transversal (R_{XY} donde los contactos de tensión se realizan en los puntos 1 y 3 ó 2 y 4). El campo magnético, en ambas configuraciones, se aplicará perpendicular a la superficie de la muestra [10,11].

De las medidas en R_{XX} extraeremos la resistividad y de las medidas R_{XY} extraeremos la resistencia Hall de estas muestras que nos permitirá estudiar la variación del número de portadores de las distintas capas finas en función de los tratamientos térmicos.

Cabe hacer notar que en el porta-muestras de que disponemos en el equipo PMMS del ICMAE es posible la medida simultánea de tres muestras de tamaño $2.5 \times 5 \times \text{grosor mm}^2$ (figura A. 18). Los contactos eléctricos fueron realizados con hilo de

platino de 20 μm de diámetro y con pasta de grafito o epoxy de plata dependiendo del caso.

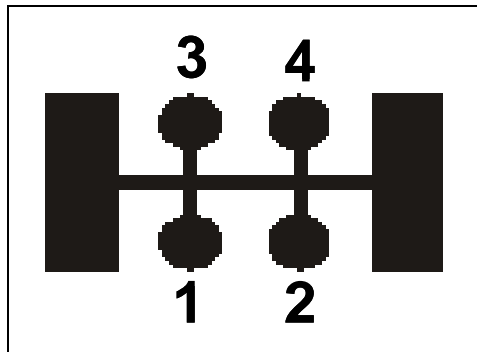


Figura 4.4.- Geometría de medida para las medidas de transporte presentadas en esta tesis. $R_{1-3}=R_{xy}$ corresponde a lo que llamaremos resistencia transversal y la $R_{1-2}=R_{xx}$ la llamaremos resistencia longitudinal. La inyección de corriente, en ambos casos, se da a través de los contactos rectangulares de los extremos [10,11].

En la figura 4. 5 mostramos las medidas de resistividad, en configuración longitudinal, correspondientes a las distintas muestras; con y sin tratamiento térmico. Estas medidas fueron realizadas a campo nulo y a campo de 90 KOe. Se detecta claramente como el máximo de la resistencia (T_p : temperatura de transición metal aislante) se desplaza hacia valores mayores a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico de la muestra (T_a). Esta T_p , a medida que T_a aumenta, se acerca al valor de la temperatura de transición metal aislante del material en forma masiva. Así mismo, observamos como la resistencia longitudinal disminuye en todo el rango de medida, indicación clara de que los mecanismos que limitan la movilidad/ densidad de carga ven reducida su efectividad con los tratamientos térmicos.

Clarificar cuales son estos mecanismos será una tarea que retomaremos en el capitulo 5 donde, con ayuda de técnicas tales como la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) y la espectroscopia en perdida de energía de electrones (EELS), trataremos de demostrar que todos estos efectos que estamos observando son generados puramente por la tensión estructural [54,31,54].

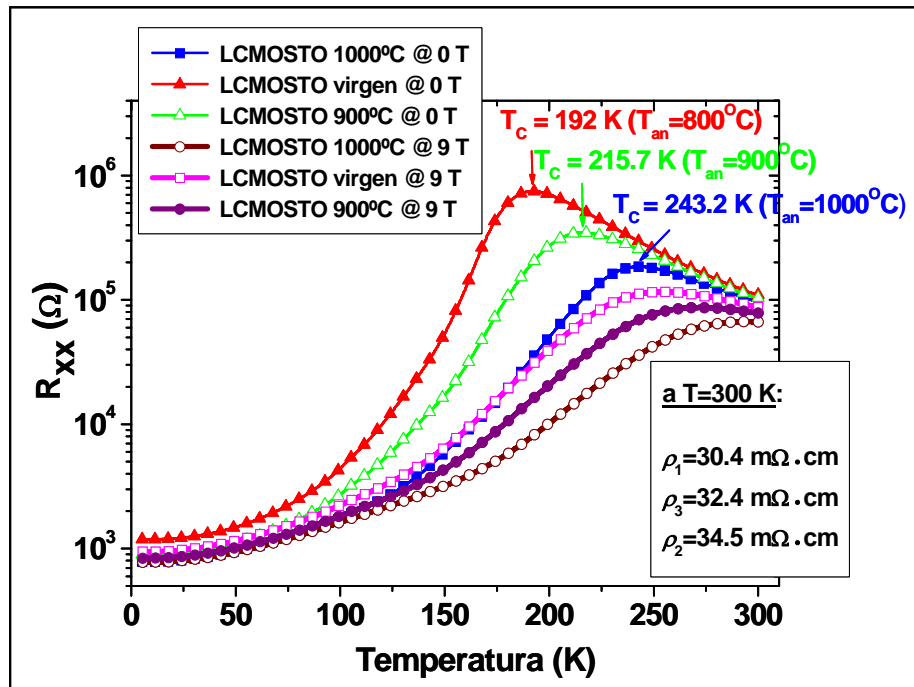


Figura 4.5.- Medida de la resistencia longitudinal vs temperatura para las muestras estudiadas en este apartado. Podemos observar como el valor de T_P aumenta a medida que lo hace la temperatura de recocido y como la resistividad decrece en todo el rango representado a medida que aumenta la temperatura de recocido.

4.2.4.- Efecto de los tratamientos térmicos sobre la densidad de portadores

Tal como vimos en el apartado 4. 2. 2, una posible explicación de la mejora de la T_C y la M_S con los tratamientos térmicos podía ser la incorporación de oxígeno en nuestras capas finas.

La incorporación de oxígeno implicaría un aumento de la densidad de portadores y por tanto una intensificación del mecanismo de doble intercambio que mejoraría las propiedades magnéticas, a la vez que produciría también una mejora de las propiedades de transporte.

Con el fin de determinar la posible variación de la densidad de portadores se realizaron medidas de efecto Hall (R_{XY}) en función de la temperatura del tratamiento térmico de recocido. Para ello utilizaremos la geometría de medida transversal que se encuentra esquematizada en la figura 4. 4.

Antes de entrar en profundidad en el desarrollo de estas medidas realizaremos un breve inciso para introducir el **efecto Hall ordinario (1879)**

Consideremos un material ferromagnético, de magnetización \mathbf{M} y sometido a una campo magnético externo \mathbf{B} según la geometría que se muestra en la figura 4. 6:

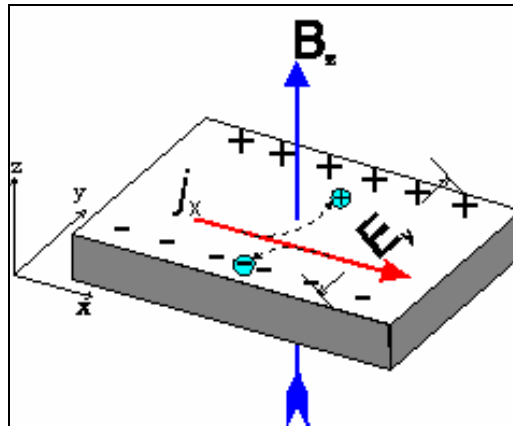


Figura 4.6.- Esquema de movimiento que sufren los portadores de carga al estar sometidos a una campo magnético y a una corriente en al dirección perpendicular a su plano de movimiento.

Si aplicamos una corriente \vec{J} perpendicular al campo \vec{B} , aparece una fuerza de Lorentz que tiende a desplazar lateralmente las trayectorias de los electrones, produciendo una acumulación de carga negativa en un lado de la muestra y positiva en el otro. Esta distribución de carga genera la aparición de un campo eléctrico denominado campo Hall. Dicho campo eléctrico dará lugar a una fuerza electrostática que se opondrá al desplazamiento de las cargas generado por la fuerza de Lorentz en la dirección perpendicular a \vec{J} y \vec{B} , alcanzándose un estado de equilibrio cuando ambas fuerzas se igualen.

El efecto Hall en materiales ferromagnéticos tiene dos contribuciones [52]:

$$\rho_H = R_0 B + R_A \mu_0 M$$

Donde R_0 denota el coeficiente Hall ordinario y R_A el coeficiente Hall anómalo, B es la inducción magnética y M la magnetización del material.

En el caso de trabajar con la geometría de capa fina, tal como el que nos ocupa, el factor de desimanación es casi 1 y, por tanto: $\mathbf{B}=\mu_0\mathbf{H}$.

Por otro lado, la contribución del termino anómalo, en manganitas, es prácticamente cero a baja temperatura aunque puede ser grande en torno a la temperatura de transición ferromagnética T_C [55,56,57]

Al mismo tiempo y asumiendo el modelo de electrones libres, podemos obtener la densidad de portadores, n , del material a partir de la relación siguiente [58]:

$$R_0 = 1/ne$$

Donde e es la carga del electrón.

Entonces, para el calculo de las densidades de portadores utilizaremos las relaciones:

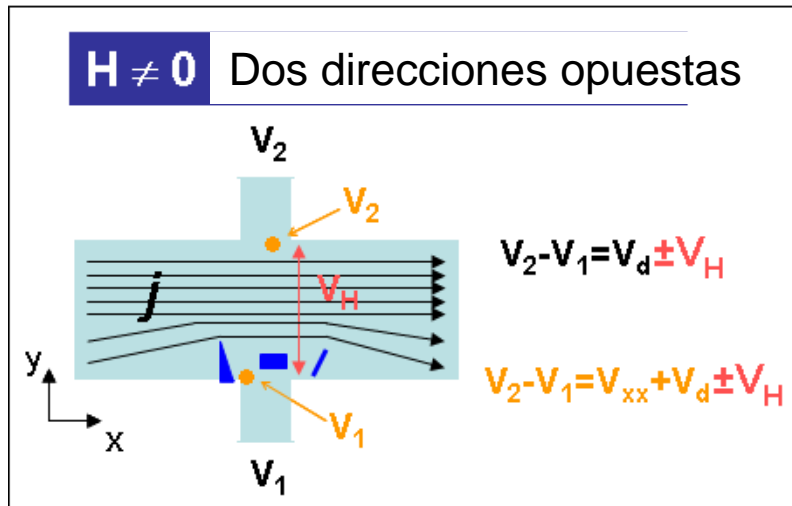


Figura 4.7.- Esquema de la geometría en configuración longitudinal.

Por tanto, considerando el esquema 4. 7:

Para B positivo: $V_{XY}(+) = V_2 - V_1 = V_{xx} + V_d + V_H$

Para B negativo: $V_{XY}(-) = V_2 - V_1 = V_{xx} + V_d - V_H$

Donde V_{xx} es la parte longitudinal debida al desalineamiento indeseado de las ramas 1 y 2, V_d es debido a inhomogeneidades de la capa fina y V_H es el termino Hall.

Restando estas dos ecuaciones, obtenemos el V_H :

$$V_H = \frac{[V_{XY(+)} - V_{XY(-)}]}{2} \quad \text{asumiendo que } V_d \text{ no es función de } \mathbf{B}:$$

Entonces:

$$R_H = \frac{V_H}{I_{XX}} = R_0 \left(\frac{B}{d} \right)$$

Donde d es el grosor de la muestra, \mathbf{B} la inducción magnética y $R_0=1/Ne$, por tanto asumiendo que $R_{xy}(\pm) = \frac{V_{xy}(\pm)}{I_{xx}}$, finalmente obtenemos:

$$N = \frac{1}{kde} \quad \text{donde } k \text{ es } \frac{R_H}{B}$$

Por tanto, mediante la realización de medidas de resistencia transversal en función del campo magnético, como las que mostramos más adelante (figura 4. 8) podremos evaluar los valores de densidad de portadores para cada una de las muestras.

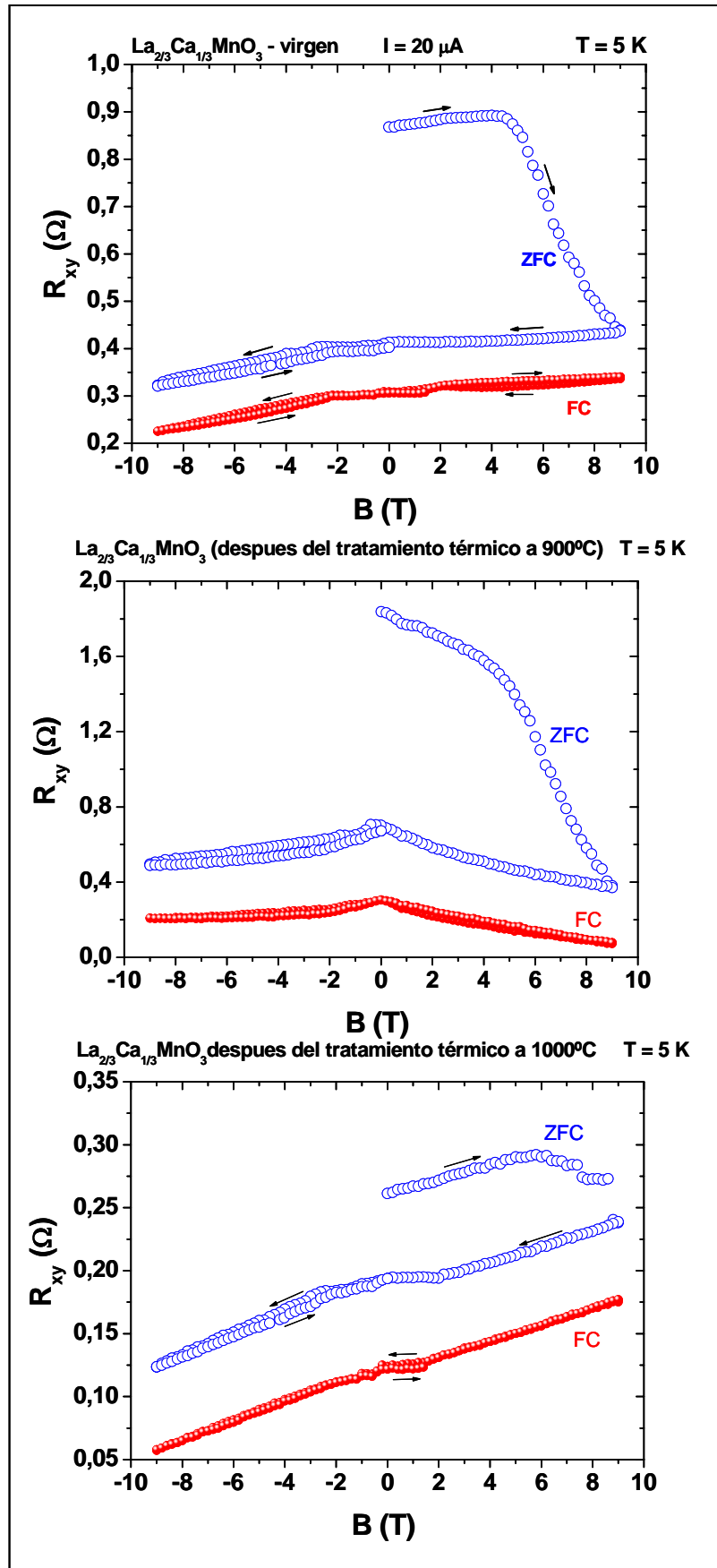


Figura 4.8.- Ciclos de resistencia transversal respecto al campo magnético aplicado a una corriente de $20 \mu\text{A}$ y una $T = 5 \text{ K}$ para las muestras (a) sin recocido, (b) recocida a 900°C y (c) recocida a 1000°C .

En el capítulo 5 discutiremos la aparición del salto que se observa en las medidas de R_{xy} (H) en *zero field cooling*¹, para ello volveremos a hacer inciso en las gráficas de la figura 4. 7.

A partir de las medidas de la figura 4. 8 y las formulas anteriores, podemos calcular cual es la densidad de portadores de cada una de estas muestras. En la grafica 4. 9 se muestran los resultados de la resistencia Hall para las dos capas finas extremo (virgen y tratada a 1000 °C).

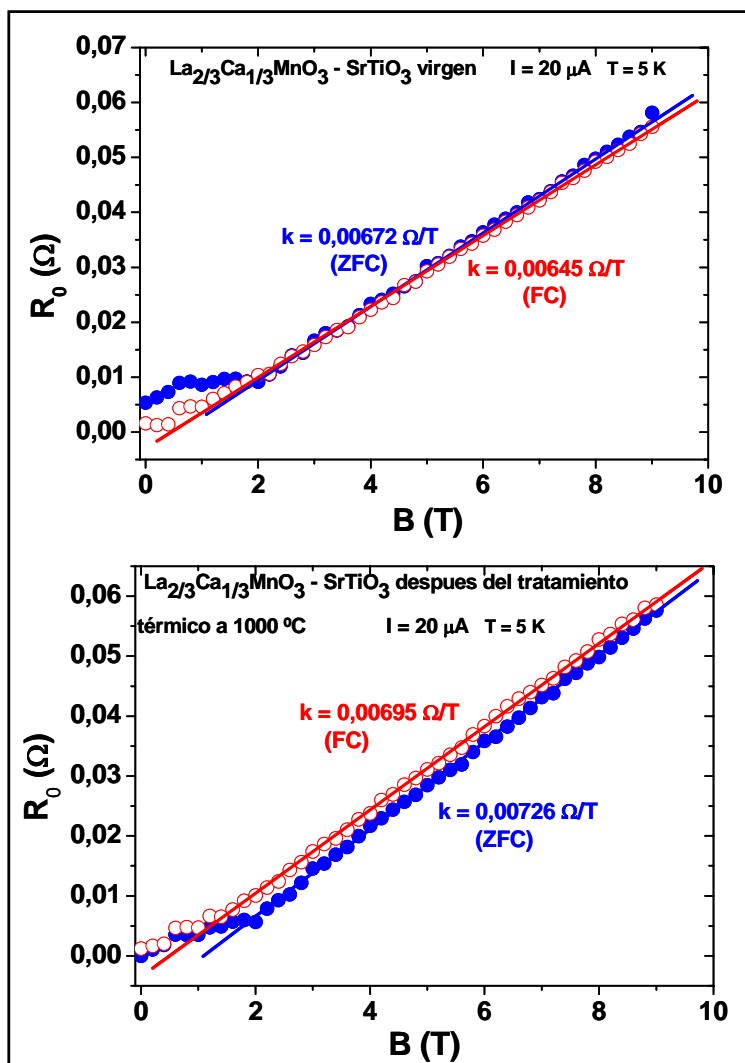


Figura 4.9.- Medidas de resistencia Hall para la muestra sin recocer (arriba) y recocida a 1000 °C (abajo).

Como se puede observar en la figura 4. 10, no se aprecia una variación significativa de la densidad de portadores en función de la temperatura de recocido, resultado que permite concluir que la incorporación de oxígeno no es el efecto dominante en los tratamientos térmicos.

¹ ZFC: Medida en la que se enfría la muestra sin campo magnético y una vez a baja temperatura se introduce el campo magnético

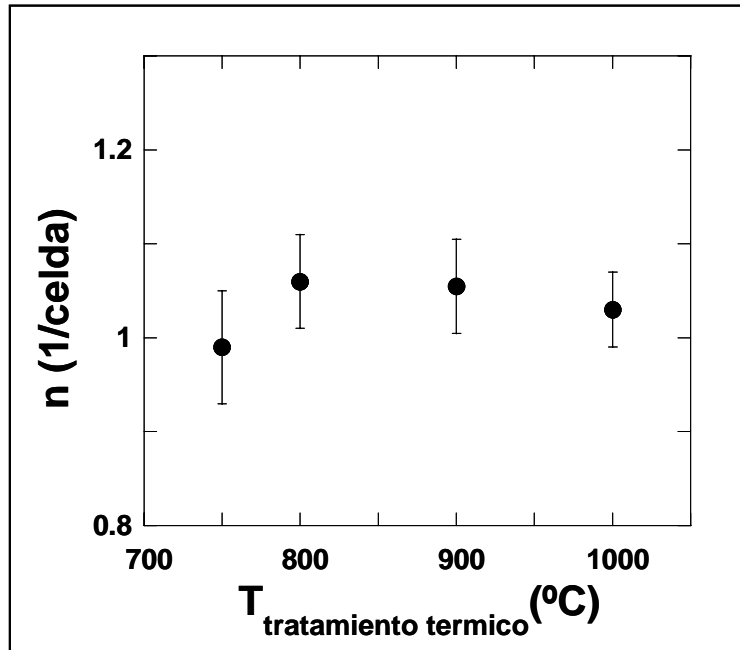


Figura 4.10.- Variación del numero de portadores como función de la temperatura de recocido, calculados a partir de las graficas 4. 8.

Cabe decir, de todos modos, que aunque no sea el causante mayoritario, no podemos excluir por completo que exista una ínfima ganancia de oxígeno en los estadios iniciales del tratamiento térmico.

4.2.5.- Medidas de resistencia transversal en función de la temperatura

Tal como se mostrará a continuación, las medidas de resistencia transversal $R_{XY}(H)$ han resultado ser una herramienta muy potente para el estudio de problemas relacionados con las inhomogeneidades electrónicas en las manganitas y por tanto pueden usarse como test de calidad de las muestras. Esto es debido, por un lado a la estrecha correlación entre la microestructura y la aparición de fenómenos de segregación de carga y, por otro lado, a la fuerte sensibilidad de este tipo de medidas a la existencia de inhomogeneidades en la circulación de cargas [10,11].

Con el fin de poner de manifiesto estos efectos, se compararan las medidas de resistividad transversales y longitudinales en función de la temperatura para las muestras virgen y para la muestra sometida a un tratamiento térmico en aire a 1000 °C.

En la figura 4. 11 se muestra la dependencia en temperatura de la resistencia longitudinal $R_{XX}(T)$ (líneas azules; gruesas) y las medidas de resistencia transversal $R_{XY}(T)$ (líneas rojas; finas) medidas a campo magnético nulo para la capa fina virgen.

En la misma figura, pero en el gráfico (b) se muestran las mismas medidas para la capa tratada a 1000 °C durante dos horas.

Como ya hemos comentado anteriormente, el recocido genera un desplazamiento del máximo de la resistencia de unos 170 a 243 K y una reducción de aproximadamente del 25 % la de resistividad a temperatura ambiente y a baja temperatura. Este resultado está en muy buen acuerdo con la mejora de la circulación de cargas generada por el tratamiento térmico a alta temperatura de las muestras.

Los datos de la resistencia transversal y a campo magnético nulo también se encuentran incluidas en la figura 4. 11, en rojo. Podemos ver como para la muestra virgen, esta resistencia transversal $R_{XY}(T)$, muestra un pico agudo a temperatura muy próxima a T_C y como después disminuye gradualmente (en módulo), dando un comportamiento muy distinto que la medida longitudinal. Así mismo se observa un comportamiento irreversible para esta muestra cuando se calienta o se enfría. Este comportamiento irreversible no es observado para las medidas en configuración longitudinal (azul).

Por el contrario, los datos de la muestra tratada a 1000 °C no revelan este comportamiento irreversible al enfriar o calentar la muestra, además, la resistencia R_{XY} es menor (en módulo) a la de la muestra virgen y, muestra un comportamiento muy similar al longitudinal.

Teniendo en cuenta que a campo nulo, el término Hall es cero, podemos concluir claramente como, para la muestra virgen, la resistencia transversal es prácticamente debida a las inhomogeneidades electrónicas de la capa fina. Por el contrario, la resistencia transversal es, aproximadamente, un orden de magnitud más pequeña y se asimila en gran medida a la componente longitudinal. Por tanto esta contribución es mayoritariamente debida a la contribución de R_{XX} en la medida de R_{XY} y esta causada por el pequeño desalineamiento que puede darse entre los contactos en el montaje experimental. Es importante remarcar aquí que cuando R_{XY} sea muy pequeña, la contribución parásita de R_{XX} tendrá una importancia considerable.

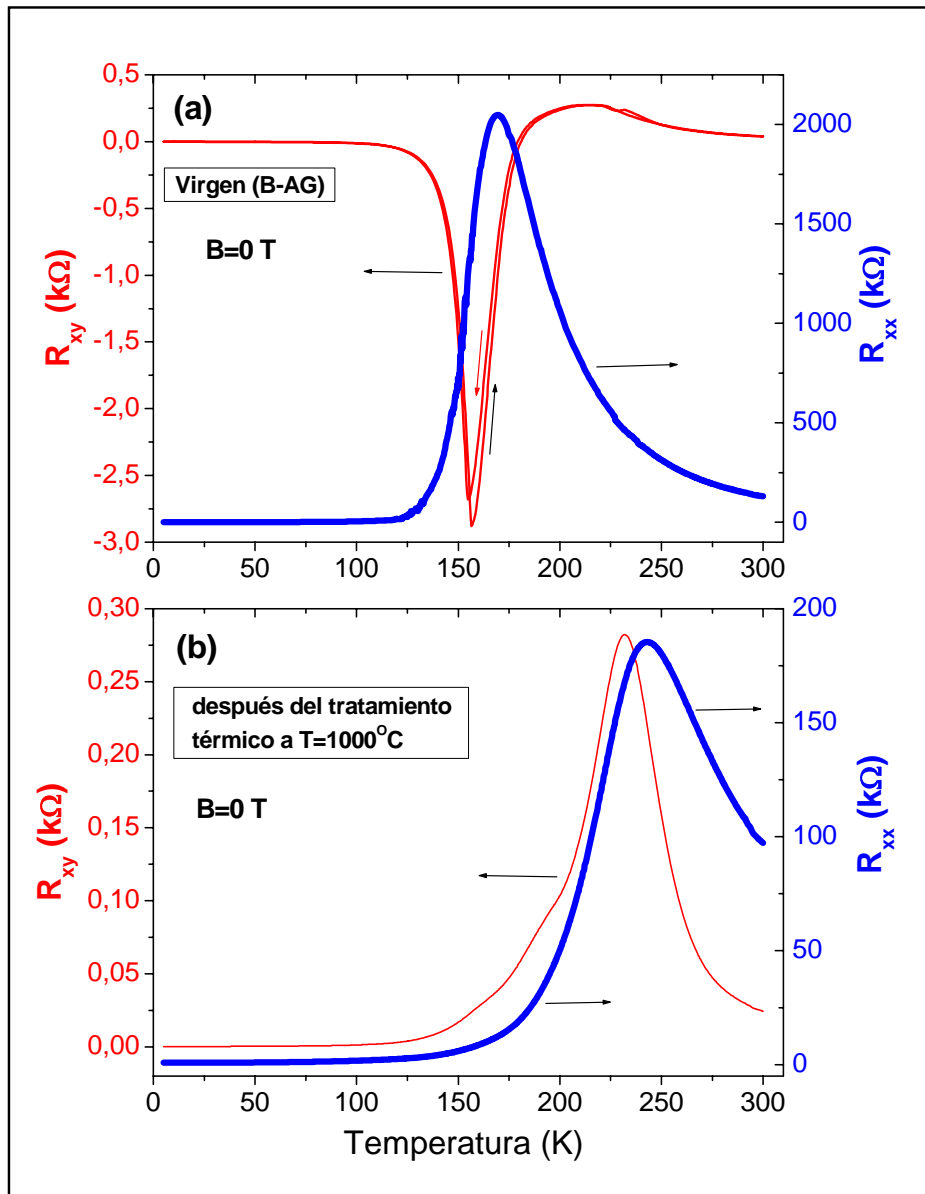


Figura 4.11.- (a) Dependencia en temperatura para la muestra sin recocido a campo magnético aplicado cero (rojo) medidas en configuración transversal y (azul) medidas en configuración longitudinal. (b) Ídem que (a) pero para la muestra recocida a 1000°C .

Al aplicar un campo magnético, el comportamiento de las muestras cambia completamente tal como se ve reflejado en las graficas 4. 12:

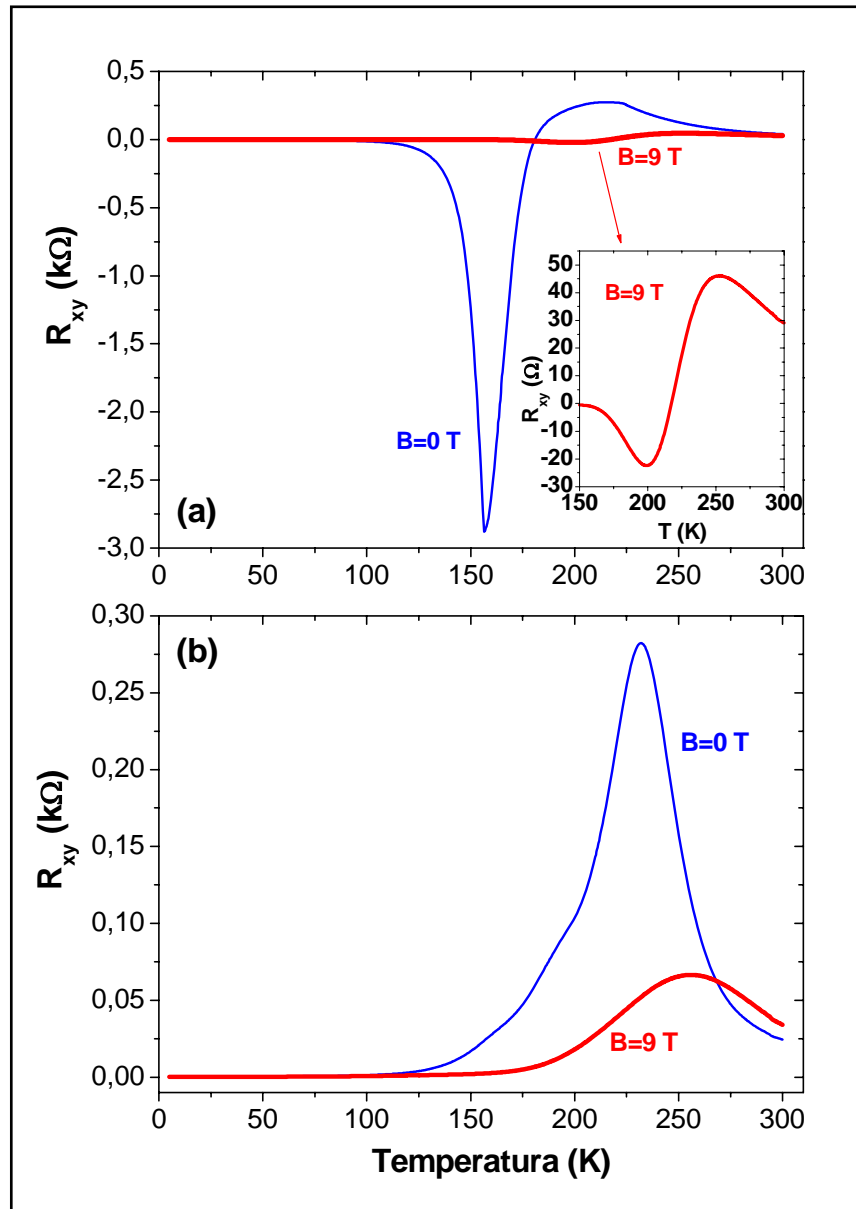


Figura 4.12.- (a) Dependencia en temperatura de la resistencia transversal para la muestra sin recocido a campo magnético aplicado cero (azul) y bajo un campo de 9 T (rojo). (b) Ídem que (a) pero para la muestra recocida a 1000 °C.

La aplicación de un campo magnético, como se puede deducir de los gráficos 4.12, reduce las anomalías de la resistencia transversal $R_{XY}(T)$ observadas a campo magnético nulo. Lo que se observa es que el comportamiento de $R_{XY}(T)$ para la muestra recocida a 1000 °C sigue la tendencia $R_{XX}(T)$ en todo momento (figura 4.12 (b)) mientras que, tal como se observa de la figura 4.11 (a), la muestra virgen todavía presenta evidencias de la existencia de inhomogeneidades electrónicas.

Por tanto, para concluir podríamos decir que mientras que la resistencia longitudinal muestra, a grandes rasgos, un comportamiento convencional en todas las muestras estudiadas, las medidas de resistencia transversal muestran

comportamientos anómalos, especialmente para la muestra virgen. Estas anomalías se presentan principalmente cerca de la transición metal-aislante y no se pueden interpretar como meras contribuciones de la resistencia longitudinal [10,11].

Como hemos visto, estos comportamientos anómalos se ven suavizados con los tratamientos térmicos a alta temperatura que reducen el número de inhomogeneidades electrónicas generando una más alta uniformidad en la circulación de la corriente a través de las capas finas.

Por otro lado, la aplicación de campo magnético, aunque en menor medida, actúa de forma similar a los tratamientos térmicos ex - situ, proporcionando energía a las cargas y permitiéndoles liberarse de las zonas de orden de carga/ orden orbital asociadas al estrés microestructural de las capas tal como veremos en detalle en el capítulo 5 [33,17,59].

4.3.- Propiedades magnéticas y de transporte de capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre LaAlO_3 (001)

En este apartado estudiaremos las dos series de muestras presentadas y caracterizadas estructuralmente en el capítulo anterior (ver capítulo 3), es decir, una serie en la que se varió el grosor de la capa fina sobre el LAO y otra serie en la que se varió la temperatura del tratamiento térmico en aire ($T_a = 900\text{ °C}$ y 1000 °C) para los diferentes grosores (16, 46 y 93 nm).

En primer lugar fijaremos nuestra atención en la serie en la que variamos únicamente el grosor de la capa. Recordemos que esta serie no se encuentra en el mismo estado de tensión a medida que el grosor aumenta. En el apartado siguiente mostraremos si este hecho tiene un impacto importante en las propiedades magnéticas y de transporte.

Posteriormente estudiaremos la serie en la que las muestras con diferentes grosores (16, 46 y 93 nm) son sometidas a distintos tratamientos térmicos a alta temperatura.

4.3.1.- Efectos derivados del grosor de las capas.

Si observamos el comportamiento magnético en función del grosor (ver 3. 5. 1) de las capas finas, podemos observar una clara evolución. Los resultados experimentales muestran un claro descenso tanto de T_C como de M_S conforme disminuye el grosor de las capas [60,61]. Es digno de mención el hecho de que para

las capas más gruesas ($t \cong 90$ nm) se alcanzan valores de T_C y M_S prácticamente iguales a los del material masivo. Sin embargo, tanto los valores de T_C como de M_S , para valores similares de grosor, son significativamente mayores que los que se han obtuvieron en la serie de LCMO/ STO (ver figura 4. 13). Este aumento de la T_C con el grosor de la capa puede estar relacionado con el estado de tensiones de ésta y por tanto con la densidad de defectos que relajan estas tensiones tal como vimos en el capítulo anterior.

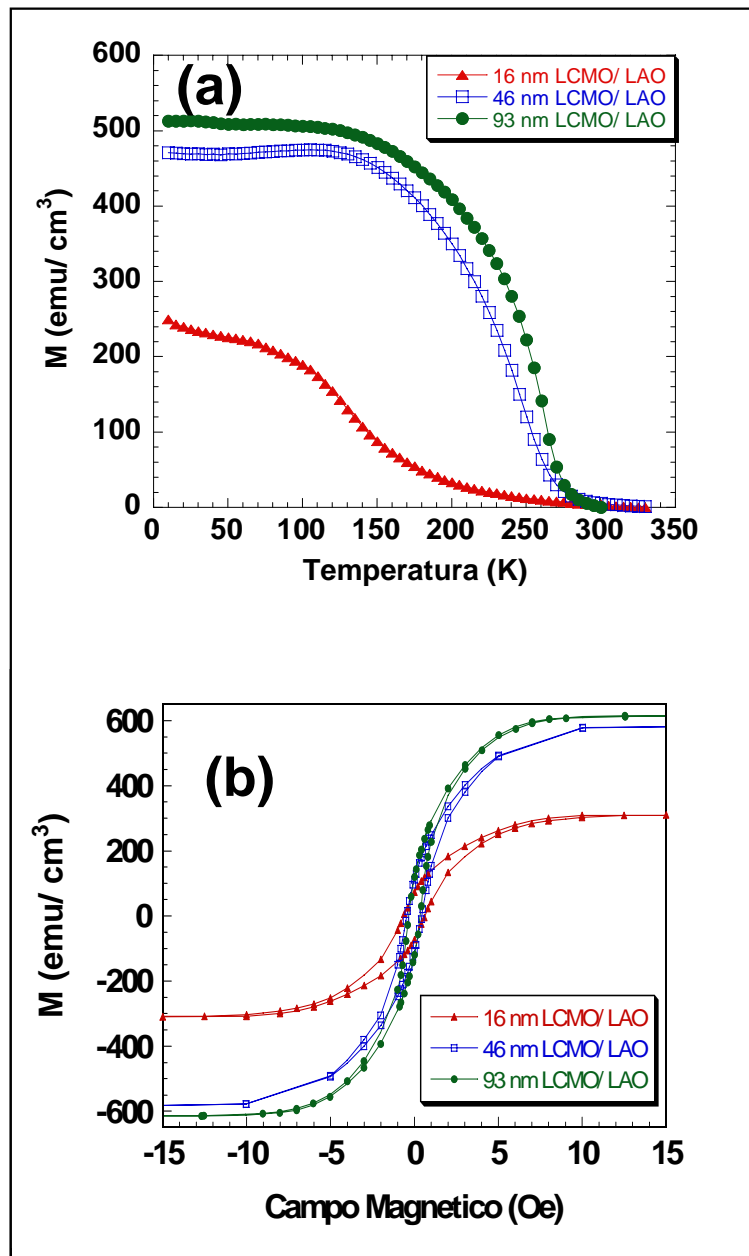


Figura 4.13.- (a) Curvas de magnetización vs temperatura para distintas muestras de LCMO/ LAO. $H = 5000$ Oe. (b) Ciclos de histéresis para cada una de las muestras de LCMO/ LAO a $T = 10$ K.

Tal como ya se comentó anteriormente, en el caso del sistema LCMO/ STO, la variación de T_C puede entenderse como resultado de la variación de distancias y

ángulos de enlace Mn-O-Mn debido a la existencia de tensiones estructurales producidas por el desajuste de parámetros de red. La variación de M_s , por el contrario, no puede explicarse únicamente mediante estos mecanismos y es necesario la concurrencia de otros factores tales como variación del contenido de oxígeno, segregación cationica o segregación electrónica de fases.

Tal como hicimos sobre las capas de LCMO/ STO, en este momento de la discusión, resultaría interesante determinar la capa muerta magnéticamente de la superficie de las capas de LCMO/ LAO vírgenes. En la figura 4. 14 se muestra la evolución de la magnetización de saturación con el grosor de las capas de LCMO/ LAO. El grosor de la capa muerta magnéticamente resultante de la extrapolación a cero de M_s absoluta vs. grosor resulta ser de 6 nm; claramente superior al caso de las muestras de LCMO/ STO vírgenes. Este resultado se correlacionara con el estudio que se presenta en el capítulo 6 en el se estudiaran las propiedades eléctricas superficiales de estas muestras.

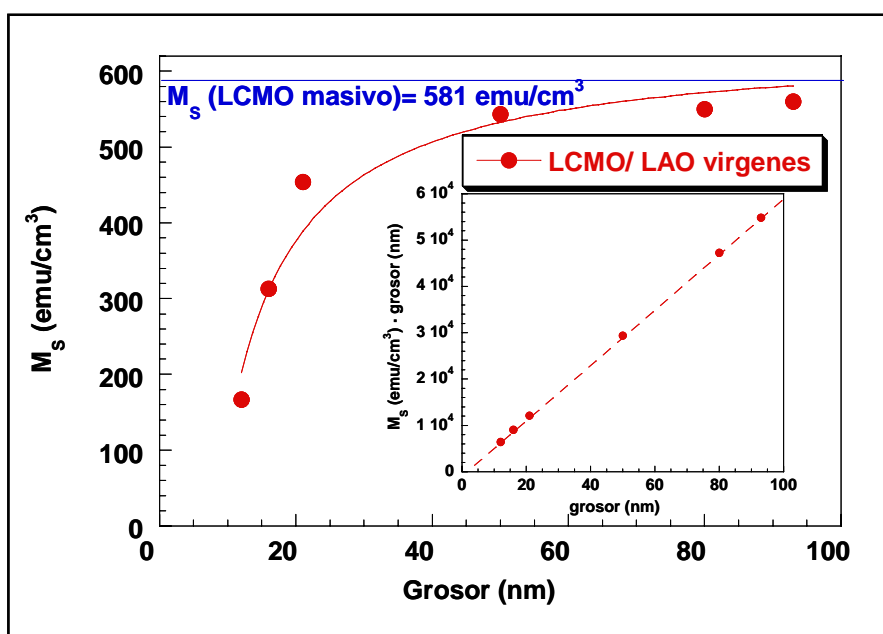


Figura 4.14.- Magnetización de saturación vs grosor de las capas de LCMO/ LAO vírgenes (inset) Magnetización de saturación por el grosor respecto al grosor [32].

Un aspecto interesante que presentan las capas finas epitaxiales del sistema LCMO/ LAO es la fuerte variación de la anisotropía magnética en función del grosor de las capas. Dado que la celda del LCMO se encuentra fuertemente comprimida para adaptarse a los parámetros en el plano del LAO, se genera un aumento del parámetro c fuera de plano. Esta deformación de la celda del LCMO, que se vuelve más alargada en la dirección del eje cristalográfico c , induce un eje de fácil imanación a lo largo de dicho eje.

Las medidas de magnetización de las capas con el campo magnético aplicado paralelo y perpendicular al plano de la capa, claramente muestran este efecto de anisotropía magnética inducida por la tensión estructural.

En la figura 4. 15 se muestran las curvas de magnetización de diversas capas finas, en función del espesor y de la temperatura de recocido. En la figura se observa como en capas delgadas ($t \cong 16$ nm) completamente tensionadas, el eje fácil de imanación es perpendicular al plano de la capa por el efecto de distorsión generado por la tensión estructural. Cuando dicha tensión se relaja, tal como se produce tras someter la muestra a un tratamiento térmico a alta temperatura, el eje de fácil imanación de la capa pasa a ser paralelo al plano. Del mismo modo, cuando el grosor de la capa aumenta, de forma que las tensiones estructurales y debido a la formación de dominios, el eje de fácil imanación va rotando progresivamente y pasa de estar perpendicular al plano de la capa a ser paralelo a dicho plano en las capas más gruesas (ver figura 4. 15) [60,61].

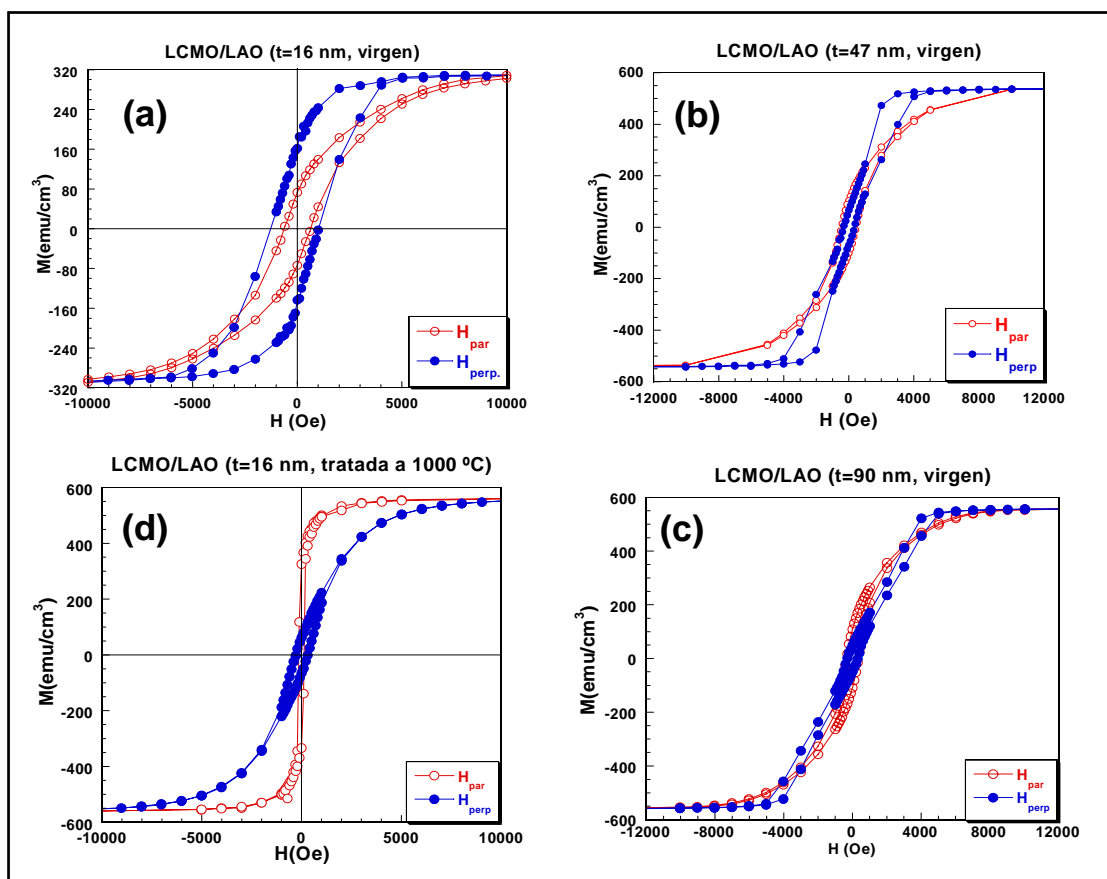


Figura 4.15.- Curvas de magnetización vs campo magnético en y fuera del plano. $H= 5000$ Oe. (a) muestra de 16 nm virgen, (b) muestra de 46 nm virgen, (c) muestra de 93 nm virgen y (d) muestra de 16 nm tratada a 1000 °C.

A modo de resumen representamos la magnetización de saturación y la temperatura de transición ferromagnética en función del grosor de la capa (figura 4.

16) observando como tanto la una como la otra tienden al valor del material en su forma masiva como en el caso del LCMO/ STO.

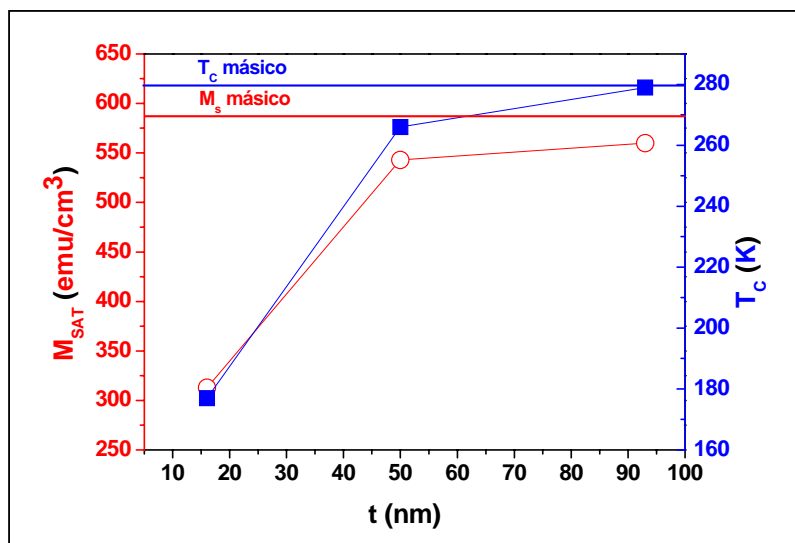


Figura 4.16.- (rojo, círculos) Magnetización de saturación vs grosor. (azul, cuadrados) Temperatura de transición ferromagnética vs grosor.

4.3.2.- Impacto del recocido en las propiedades magnéticas.

Tal como mostramos en el apartado 3. 5. 3, el efecto del recocido en capas finas epitaxiales de LCMO de grosor fijo para cada uno de los grosores estudiados en el apartado anterior (4. 3. 1) es similar al efecto que se observa al aumentar el grosor de la capa fina.

En este apartado estudiaremos la mejora sustancial que experimentan las capas finas, estudiadas ya en función del grosor en el apartado anterior, al ser sometidas a tratamientos térmicos en alta temperatura en presencia de aire. Por otro lado, discutiremos cual es el fenómeno que juega el rol más importante en esta mejora de las propiedades magnéticas aunque, cabe decir, que este tema necesitara de más trabajo posterior para la completa comprensión de los mecanismos que intervienen, por ser mecanismos de índole diversa e interrelacionados.

Como ya se ha comentado anteriormente, algunas de estas capas fueron sometidas a procesos de recocido en presencia de aire; las temperaturas de recocido utilizadas fueron: 900 °C y 1000 °C, durante dos horas y a un ritmo de calentamiento/ enfriamiento de 5 °C.

La caracterización estructural de estas muestras ya fue comentada en el apartado 3. 4. 2.

En la figura 4.75 mostramos las curvas de magnetización vs temperatura (a un campo aplicado de 5000 Oe) en función de los distintos recocidos y del grosor de las

mismas, observando como tanto M_S como T_C aumentan a medida que la capa de manganita se hace más gruesa.

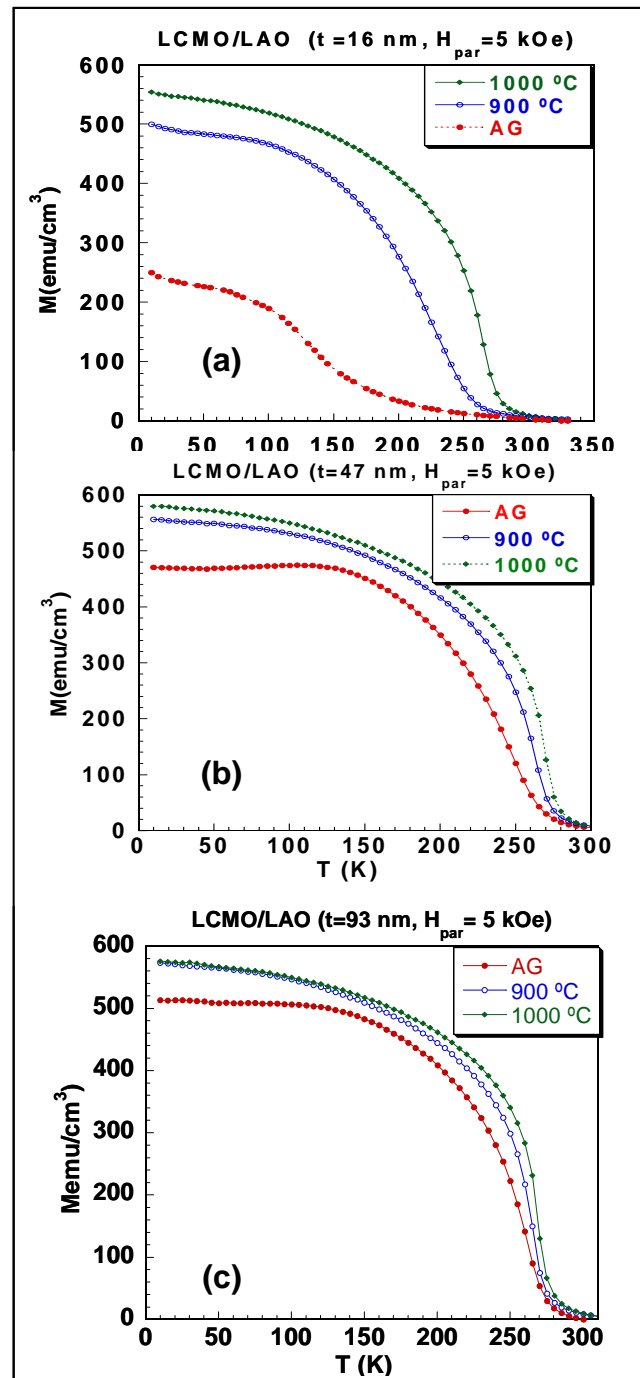


Figura 4.17.- Magnetización vs temperatura a $H = 5000 \text{ Oe}$ (a) 16 nm sin recocido, recocida a 900 °C y 1000 °C, (b) 46 nm sin recocido, recocida a 900 °C y 1000 °C, y (c) 90 nm sin recocido, recocida a 900 °C y 1000 °C.

La tendencia de M_S y T_C , tanto en función del grosor de las capas como de los tratamientos térmicos, esta resumida en las dos figuras siguientes (4. 18 y 4. 19). Podemos concluir claramente que M_S y T_C tienden al valor en forma masiva a medida que la temperatura del tratamiento térmico y/o el grosor aumentan.

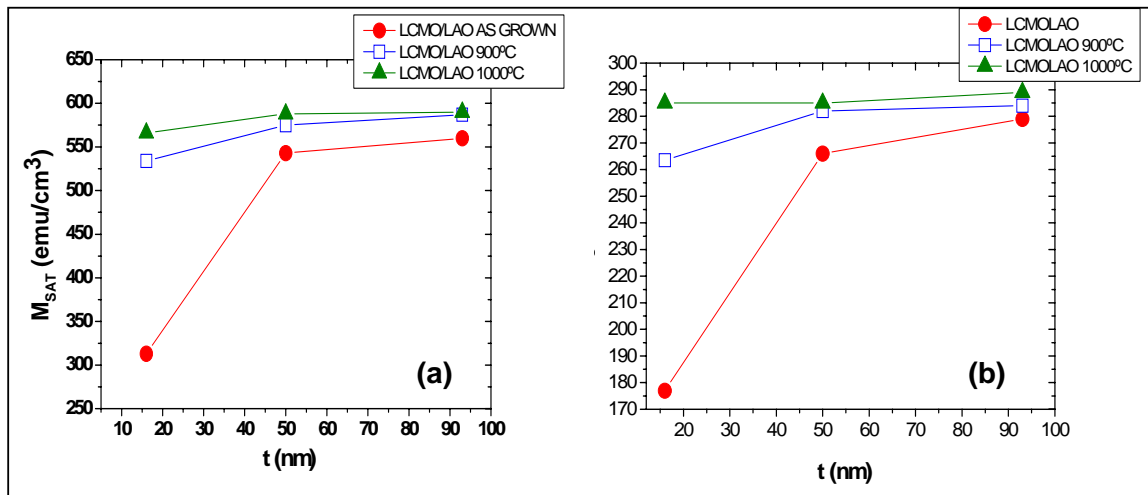


Figura 4.18.- (a) Magnetización de saturación vs grosor para la serie estudiada en este apartado y (b) temperatura de Curie vs grosor para la serie estudiada en este apartado

Del mismo modo que hicimos para el apartado anterior, en este realizaremos el estudio de la capa muerta magnéticamente de la superficie de las muestras de LCMO/LAO tratadas a alta temperatura. En la figura 4. 19 se muestra la gráfica de M_s vs. Grosor de la capa fina (t) homologa a la 4. 12 para las muestras de LCMO/ LAO sometidas al tratamiento térmico de 1000 °C en presencia de aire. En este caso la capa muerta superficial se estima inferior a 1 nm.

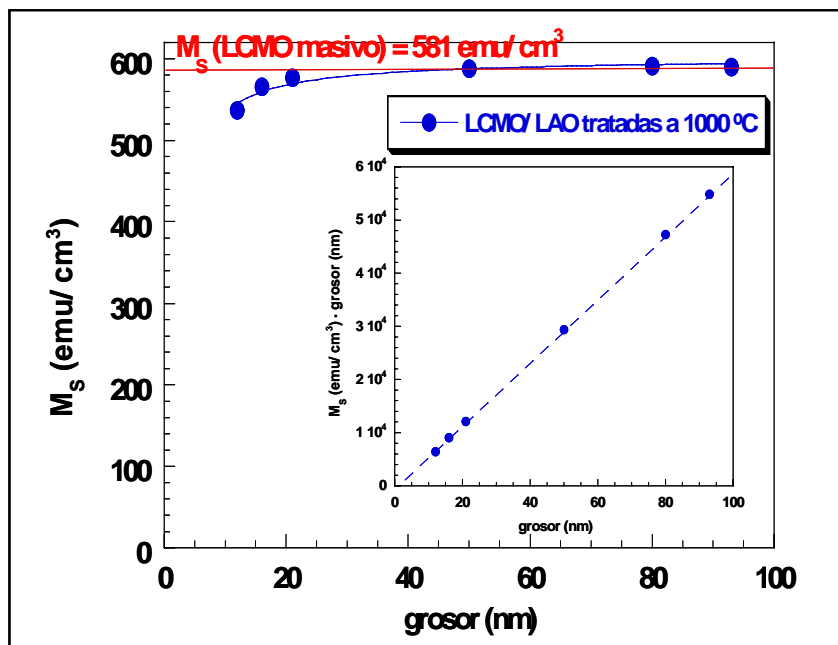


Figura 4.19.- Magnetización de saturación vs grosor de las capas de LCMO/ LAO tratadas a 1000 °C (inset) Magnetización de saturación por el grosor respecto al grosor.

En las figura 4. 20 y 4. 21 se muestran las medidas de la magnetización en función del campo magnético aplicado para las muestras sometidas a los distintos

tratamientos térmicos. Estas medidas fueron realizadas a una temperatura de 10 K y con la superficie de la muestra paralela y perpendicular al campo aplicado, resultando:

- *Muestras de 16 y 43 nm de grosor:*

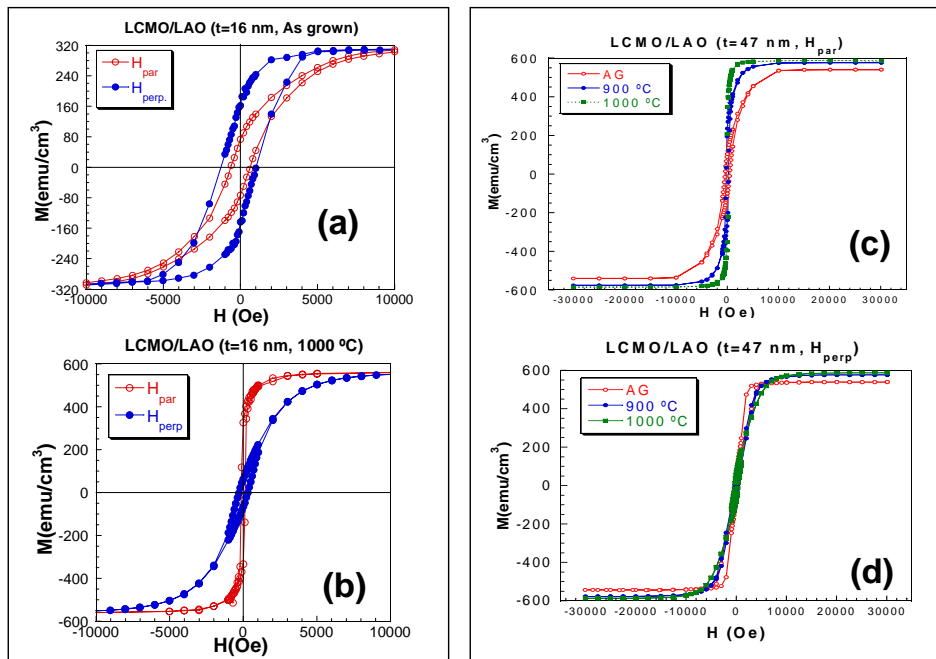


Figura 4.20.- Magnetización vs campo magnético a 10 k para: (a) 16 nm sin recocido, (b) 16 nm recocida a 1000 °C. (c) Comparativa de los ciclos $M(H)$ con H perpendicular al plano de la muestra de 47 nm y (d) Comparativa de los ciclos $M(H)$ con H paralelo al plano de la muestra de 47 nm.

- *Muestras de 93 nm de grosor:*

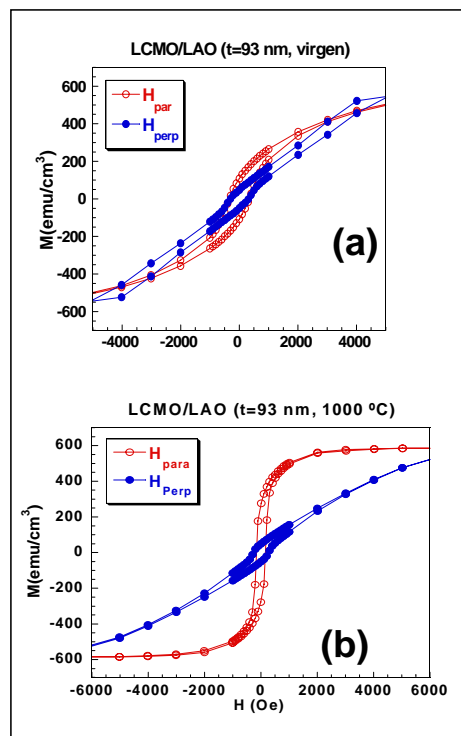


Figura 4.21.- Magnetización vs campo magnético a 10 K para: (a) 93 nm sin recocido y (b) 93 nm recocida a 1000 °C

En las figuras anteriores se ilustra el comportamiento de las curvas de magnetización tanto en función del grosor de las capas como en el de la temperatura a la que se han realizado los tratamientos térmicos en aire.

El comportamiento general del sistema es que todas las propiedades evolucionan en el sentido de aproximarse a los valores de T_C y M_S de las muestras masivas conforme la tensión estructural se relaja. La relajación estructural se alcanza bien mediante los tratamientos térmicos a alta temperatura o bien al aumentar el grosor de las capas. Un hecho distintivo claro del sistema LCMO/ LAO respecto al LCMO/ STO es la existencia de anisotropía magnética inducida por la tensión estructural que motiva la aparición de un eje fácil en la dirección del eje c y por tanto perpendicular al plano de las capas que desaparece al aumentar el grosor y con los tratamientos térmicos a alta temperatura.

Así pues, existe un cierto paralelismo entre los comportamientos observados en los sistemas LCMO/ STO y LCMO/ LAO.

Sin embargo, nuestros resultados muestran claramente que los efectos de las tensiones por tracción (LCMO/STO) o por compresión (LCMO/ LAO) no son equivalentes. Los efectos relacionados con la existencia de defectos, observados en el capítulo anterior mediante microscopía electrónica de transmisión, abre una vía de disipación a la energía elástica acumulada en las capas, lo que permite una rápida relajación de la tensión estructural y hace que la evolución de los parámetros T_C y M_S hacia valores presentados por el material en forma masiva sea mucho más rápida que en el caso del LCMO/ STO.

4.3.3.- Impacto del recocido en las propiedades de transporte

Para las medidas de transporte las muestras fueron fotolitografiadas del mismo modo que las capas de LCMO/ STO estudiadas en el apartado 4. 2. 3. El patroneo de las muestras se realizó con técnicas habituales de fotolitografía y ataque ácido en solución acuosa tal como se detalla en el anexo 1 (A. 6. 1).

El patrón elegido se muestra en la figura 4. 4 y de la misma manera que explicábamos anteriormente en el porta-muestras de medidas de transporte, podremos medir tres capas finas simultáneamente.

En la figura 4. 22 mostramos las medidas de resistividad, en configuración longitudinal, correspondientes a las distintas muestras; con y sin tratamiento térmico a alta temperatura y en aire. Estas medidas han estado realizadas a campo nulo, a campo de 5 T y 9 T. Se detecta claramente como el máximo de la resistencia (T_p) se desplaza hacia valores mayores de temperatura a medida que aumenta la temperatura

de recocido de la muestra (T_a) acercándose al valor de la temperatura de transición metal aislante del material en forma masiva. Así mismo, observamos como la resistencia longitudinal disminuye en todo el rango de medida indicativo fidedigno de que la microestructura de las capas finas mejora sustancialmente, esta disminución se ve representada en la figura 4. 22, en la que se observa como la resistencia a temperatura ambiente decrece con el recocido de las muestras, siendo claro indicativo de su mejora microestructural tanto con el aumento de grosor como con los tratamientos térmicos en aire.

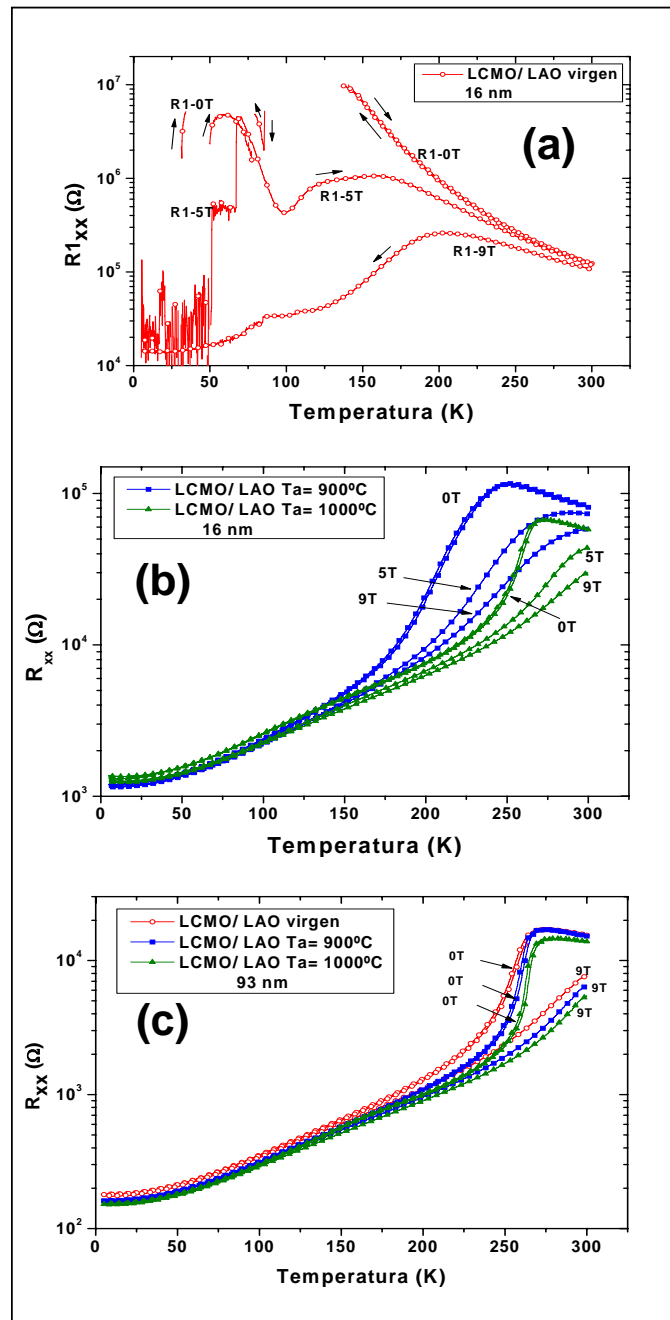


Figura 4. 22.- Medidas de resistencia longitudinal para las muestras de LCMO/ LAO con y sin recocido: (a) 16 nm sin recocido, (b) 46 nm sin recocido, recocida a 900°C y a 1000°C (c) 93 nm sin recocido, recocida a 900°C y a 1000°C .

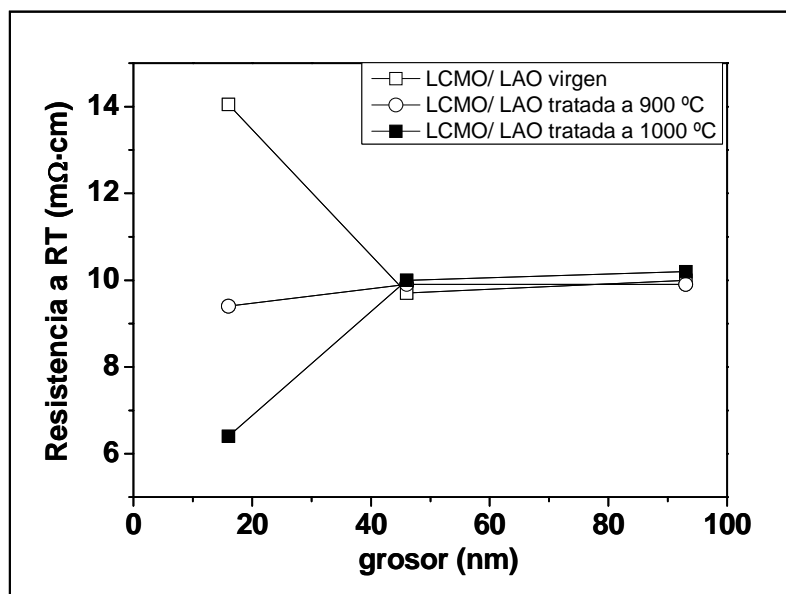


Figura 4. 23.- Valores de las resistencias a temperatura ambiente para la serie de muestras de LCMO/ LAO en función del grosor y del recocido. Se observa como esta resistencia se reduce fuertemente con el recocido mostrando que la microestructura de estas mejora sustancialmente con el grosor de las muestras y con tratamientos térmicos para las capas muy delgadas.

Es importante destacar las diferencias evidentes entre el comportamiento eléctrico y magnético de las capas de LCMO/ STO y LCMO/ LAO.

Por un lado, las capas finas de LCMO/ LAO vírgenes presentan un comportamiento eléctrico en función de la temperatura mucho más irreversible que las capas crecidas sobre STO aunque cabe decir que el magnetismo presente en estas capas crecidas sobre LAO es mucho más cercano al del material en forma masiva al contrario que en el caso de las crecidas sobre STO que presentaban propiedades magnéticas degradadas. Por otro lado, los mecanismos de transporte en las capas finas de LCMO/ LAO son de más difícil comprensión que los producidos en el caso del LCMO/ STO debido, en gran medida, a los distintos grados de tensión presentes las capas finas de LCMO/ LAO a medida que su grosor aumenta o los tratamientos térmicos ex – situ se realizan a más alta temperatura.

Estos comportamientos distintos pueden ser relacionados con el estado de tensiones de estas capas; mientras en el caso del LCMO/ STO, las capas crecen coherentemente y biaxialmente tensionadas en el plano, en el caso de LCMO/ LAO no es así. La energía elástica en las capas de LCMO/ LAO es disipada mediante el crecimiento tridimensional favorecido por el desajuste estructural de los parámetros de red de la capa y el sustrato, en cambio, en el caso del LCMO/ STO aparecen mecanismos de segregación electrónica que en el caso del LCMO/ LAO no son observables.

4.4.- Conclusiones

Las capas de manganita crecidas sobre STO están totalmente tensionadas en el plano antes y después de los tratamientos térmicos en aire. Hemos observado como, en el caso de las muestras vírgenes, presentaban propiedades magnéticas y de transporte (T_C , M_S y T_P) degradadas con respecto a las del material en forma masiva. Esta degradación puede reducirse drásticamente mediante tratamientos térmicos a alta temperatura en presencia de aire, produciéndose un incremento significativo de los valores de T_C y M_S . El incremento de T_C tanto con aumento del grosor de la capa fina como con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico puede ser el resultado de la distorsión de distancias y ángulos que sufre el enlace Mn-O-Mn debido a la existencia de tensiones estructurales producidas por el desajuste de parámetros de red. La variación de M_S , por el contrario, no puede explicarse únicamente mediante estos mecanismos y es necesario la concurrencia de otros factores tales como variación del contenido de oxígeno, segregación cationica o segregación electrónica de fases para entenderla. En el capítulo siguiente mostraremos la naturaleza de la segregación electrónica que se da en capas finas de LCMO/ STO. Un modelo simple que explicaría estos comportamientos sería la existencia de una capa muerta magnéticamente, pero en este caso y a diferencia del LCMO/ LAO esta capa muerta es muy fina y la dependencia con el grosor no es muy clara.

Tal como vimos las capas de LCMO/ LAO presentan anisotropía perpendicular aunque esta se va reduciendo a medida que aumentamos el grosor de la capa fina y/o realizamos tratamientos térmicos a alta temperatura.

En el caso del LCMO/LAO no hemos observado indicativos de la existencia de segregación electrónica como se observa en el caso del STO. Aunque si hemos puesto de manifiesto la presencia de una capa magnéticamente muerta, que en el caso de las muestras vírgenes es muy gruesa (6 nm) y que puede reducirse mediante tratamientos térmicos a alta temperatura.

El comportamiento eléctrico de las muestras de LCMO/ LAO dista mucho de ser sencillo; en particular la muestra mas fina de 16 nm tiene un comportamiento aislante aunque a medida que aumenta el grosor esta carácter se va perdiendo pasando a ser metálico.

Hemos observado, como las capas finas de LCMO/LAO aumentan su homogeneidad electrónica a medida que el grosor de éstas aumenta y la temperatura del tratamiento térmico de hace mayor. El parámetro que da idea de esta evolución es

la resistencia a temperatura ambiente de las muestras que tiende a hacerse menor tanto con el grosor de la muestras como con la temperatura del tratamiento térmico.

4.5.- Bibliografía

- [1] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski, *Physical Review Letters* **8706** (2001).
- [2] M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, and E. Jedryka, *Physical Review B* **66** (2002).
- [3] M. Fath, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, and J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [4] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S. W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [5] S. Valencia, L. Balcells, J. Fontcuberta, and B. Martinez, *Applied Physics Letters* **82**, 4531 (2003).
- [6] B. Wiedenhorst, C. Hofener, Y. F. Lu, J. Klein, L. Alff, R. Gross, B. H. Freitag, and W. Mader, *Applied Physics Letters* **74**, 3636 (1999).
- [7] M. Ziese, H. C. Semmelhack, and K. H. Han, *Physical Review B* **68** (2003).
- [8] G. Herranz, B. Martinez, J. Fontcuberta, F. Sanchez, M. V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, and M. Varela, *Journal of Applied Physics* **93**, 8035 (2003).
- [9] F. Houze, R. Meyer, O. Schneegans, and L. Boyer, *Applied Physics Letters* **69**, 1975 (1996).
- [10] V. Laukhin, L. Abad, B. Martinez, J. Fontcuberta, O. Gorbenko, and A. Kaul, *Journal of Physics D-Applied Physics* **37**, 3145 (2004).
- [11] V. Laukhin, L. L. Abad, L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martinez, O. Gorbenko, and A. Kaul, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290**, 921 (2005).
- [12] V. G. Prokhorov, V. A. Komashko, V. L. Svetchnikov, Y. P. Lee, and J. S. Park, *Physical Review B* **69** (2004).
- [13] Y. Tokura and Y. Tomioka, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 1 (1999).
- [14] J. Q. He, C. L. Jia, J. Schubert, and R. H. Wang, *Journal of Crystal Growth* **265**, 241 (2004).
- [15] O. I. e. a. Levedev, *Phylosophycal Magazine A* **79**, 1461 (1999).
- [16] J. Simon, T. Walther, W. Mader, J. Klein, D. Reisinger, L. Alff, and R. Gross, *Applied Physics Letters* **84**, 3882 (2004).
- [17] E. Dagotto and A. Moreo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226**, 763 (2001).
- [18] E. Dagotto, J. Burgy, and A. Moreo, *Solid State Communications* **126**, 9 (2003).
- [19] A. M. Haghiri-Gosnet, J. Wolfman, B. Mercey, C. Simon, P. Lecoeur, M. Korzenski, M. Hervieu, R. Desfeux, and G. Baldinozzi, *Journal of Applied Physics* **88**, 4257 (2000).

- [20] A. Moreo, J. Verges, and E. Dagotto, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226**, 773 (2001).
- [21] D. Ozkaya, A. K. Petford-Long, M. H. Jo, and M. G. Blamire, *Journal of Applied Physics* **89**, 6757 (2001).
- [22] E. Rozenberg, *Solid State Communications* **131**, 415 (2004).
- [23] E. S. Vlahov, K. A. Nenkov, T. G. Donchev, E. S. Mateev, and R. A. Chakalov, *Vacuum* **76**, 249 (2004).
- [24] J. Yang, W. H. Song, Y. Q. Ma, R. L. Zhang, B. C. Zhao, Z. G. Sheng, G. H. Zheng, J. M. Dai, and Y. P. Sun, *Physical Review B* **70** (2004).
- [25] H. W. Zandbergen, S. Freisem, T. Nojima, and J. Aarts, *Physical Review B* **60**, 10259 (1999).
- [26] M. Arita, A. Sasaki, K. Hamada, A. Okada, J. Hayakawa, H. Asano, M. Matsui, and H. Takahashi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **211**, 84 (2000).
- [27] A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, Y. H. Li, T. Venkatesan, R. L. Greene, and A. J. Millis, *Physical Review B* **61**, 9665 (2000).
- [28] Z. Fang, I. V. Solovyev, and K. Terakura, *Physical Review Letters* **84**, 3169 (2000).
- [29] J. Klein and et al., *Physical Review B* **66**, 52414 (2002).
- [30] J. Klein and et al., *Physical Review B* **93**, 7373 (2003).
- [31] L. Abad, En preparacion (2007).
- [32] L. Abad, B. Martinez, and L. Balcells, *Applied Physics Letters* **87**, 212502 (2005).
- [33] L. Abad, V. Laukhin, S. Valencia, M. Varela, L. Balcells, and B. Martinez, *Advances in Science and Technology* **52**, 81 (2006).
- [34] A. De Santis, G. Barucca, F. Bobba, R. Caciuffo, K. Fröhlich, M. Pripko, and A. M. Cucolo, *Journal magnetism and magnetic materials* **272**, 1501 (2004).
- [35] J. C. Lee, S. Y. Je, S. I. Park, Y. J. Yi, G. I. Jang, H. S. Song, D. G. You, and K. Jeong, *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **20**, 2115 (2002).
- [36] J. M. Liu, Q. Huang, J. Li, C. K. Ong, Z. C. Wu, Z. G. Liu, and Y. W. Du, *Physical Review B* **62**, 8976 (2000).
- [37] S. Pignard, H. Vincent, J. P. Senateur, J. Pierre, and A. Abrutis, *Journal of Applied Physics* **82**, 4445 (1997).
- [38] W. Prellier, M. Rajeswari, T. Venkatesan, and R. L. Greene, *Applied Physics Letters* **75**, 1446 (1999).
- [39] M. Rajeswari and et al., *Applied Physics Letters* **73**, 18 (1998).

- [40] M. Sirena, N. Haberkorn, M. Granada, L. B. Steren, and J. Guimpel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-76**, 1171 (2004).
- [41] Y. Yamada, T. Kusumori, and H. Muto, *Journal of Applied Physics* **88**, 6678 (2000).
- [42] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, S. Sena, B. Martinez, J. Fontcuberta, S. Nadolski, M. Wojcik, and E. Jedryka, *Journal of Applied Physics* **89**, 6686 (2001).
- [43] J. F. Bobo, *Journal of Applied Physics* **87**, 9 (2000).
- [44] A. Llobet and et al., *Materials Science Forum* **373**, 517 (2001).
- [45] R. B. Praus, B. Leibold, G. M. Gross, and H. U. Habermeier, *Applied Surface Science* **139**, 40 (1999).
- [46] L. Ranno, A. Llobet, R. Tiron, and E. Favre-Nicolin, *Applied Surface Science* **188**, 170 (2002).
- [47] J. F. Bobo, L. Gabillet, and M. Bibes, *Journal of Physics-Condensed Matter* **16**, S471 (2004).
- [48] C. Zener, *Physical Review* **81**, 440 (1951).
- [49] M. Ziese, H. C. Semmelhack, and K. H. Han, *Physical Review B* **68** (2003).
- [50] M. J. Calderon, J. A. Verges, and L. Brey, *Physical Review B* **59**, 4170 (1999).
- [51] H. S. Choi, W. S. Kim, B. C. Nam, and N. H. Hur, *Applied Physics Letters* **78**, 353 (2001).
- [52] R. S. Freitas, J. F. Mitchell, and P. Schiffer, *Physical Review B* **72** (2005).
- [53] A. M. Haghiri-Gosnet and J. P. Renard, *Journal of Physics D-Applied Physics* **36**, R127 (2003).
- [54] S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, L. Abad, L. Balcells, B. Martinez, and V. Laukhin, *Applied Physics Letters* **89** (2006).
- [55] W. Westerburg and et al., *Europhysic Jounal* **509**, 14 (2000).
- [56] M. Ziese, *Europhysics Letters* **45**, 256 (1999).
- [57] G. Jakob, *Physical Review B* **57**, 10252 (1998).
- [58] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics John Wiley, Ed 7* (2007).
- [59] M. Ziese, H. C. Semmelhack, and K. H. Han, *Physical Review B* **68** (2003).
- [60] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, S. Sena, B. Martinez, J. Fontcuberta, S. Nadolski, M. Wojcik, and E. Jedryka, *Journal of Applied Physics* **89**, 6686 (2001).
- [61] S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez, and J. Fontcuberta, *Journal of Applied Physics* **93**, 8059 (2003).

Capítulo 5

ORDEN DE CARGA EN CAPAS FINAS EPITAXIALES DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

5.1.- Introducción

5.2.- Evidencias de la existencia de orden de carga en manganitas

5.3.1.- Medidas de magnetotransporte

5.3.2.- Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS)

5.4.3.- Espectroscopia en pérdida de energía de electrones (EELS)

5.5.- Conclusiones

5.6.- Bibliografía

Capítulo 5

ORDEN DE CARGA EN CAPAS FINAS EPITAXIALES DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

5.1.- Introducción

En las dos secciones anteriores (ver capítulos 3 y 4) se describieron las propiedades estructurales y magnéticas, respectivamente, de las capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) sobre SrTiO_3 (STO) y sobre LaAlO_3 (LAO). Se detalló como las capas finas epitaxiales de manganita crecidas por evaporación catódica presentaban propiedades magnéticas y de transporte degradadas respecto a las del material en forma másica [1,2,3]. De la misma manera se mostró en detalle como estas propiedades degradadas podían ser mejoradas con tratamientos térmicos a alta temperatura en presencia de aire hasta alcanzar los valores del material masivo [4,5,6,7,8].

Así mismo, se mostró que la incorporación de oxígeno en la estructura del $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ tras los tratamientos térmicos, tal como se vio en el capítulo 4, no puede explicar por si sola la mencionada mejora de las propiedades físicas [2].

Por tanto se debería considerar la posible existencia de otros mecanismos, tal como la segregación electrónica de fases, que puedan dar cuenta de la severa reducción de T_C y M_S en las capas vírgenes totalmente tensionadas de LCMO/ STO.

Como veremos la fuerte tensión estructural generada por el desacoplo de parámetros de celda entre la capa fina y el sustrato puede dar lugar a la aparición de fenómenos de segregación y atrapamiento de carga.

En trabajos previos del grupo se mostró la posibilidad de crecer capas coherentemente tensionadas de LCMO sobre STO de hasta 180 nm de grosor por la técnica de pulverización catódica [9]. Esas capas finas mostraron indicios de la existencia de separación de fases electrónicas que parecían localizarse en las inmediaciones de la interfase con el sustrato [10]. En contraste, capas finas de LCMO sobre STO preparadas por ablación láser, exhiben claras indicaciones de relajación parcial de la tensión estructural para grosores alrededor de 10 nm [11,12,13,14,15].

En el caso del sistema LCMO crecido sobre LAO, la obtención de capas finas tensionadas homogéneamente es mucho más complicado [16]. El hecho de que el sistema LCMO/ LAO presente un alto grado de desacoplo estructural (-1.8%) provoca una rápida disipación de la energía elástica acumulada dando lugar a zonas con diferentes grados de relajación en una misma capa fina [17,18,11,19]. Por otra parte, se ha constatado que el sistema LCMO/ LAO presenta una fuerte tendencia al crecimiento en islas [17,18] lo cual, una vez más, favorece la formación de zonas con estados de tensión muy variados. Todos estos aspectos nos han hecho imposible derivar conclusiones claras sobre el efecto de la tensión estructural sobre las propiedades físicas del sistema LCMO/ LAO.

Las propiedades de magnetotransporte de capas finas epitaxiales y tensionadas de LCMO/ STO han sido estudiadas por distintos autores [15,20,10,9,18,11]. En nuestro caso y mediante medidas de propiedades de magnetotransporte paralelas y perpendiculares al sustrato se ha identificado una transición inducida por la tensión desde los estados FM a un estado de orden orbital (OO) [12,15]. Esta aparición de estados de OO en manganitas óptimamente dopadas ha sido interpretada como tal por otros autores. Estas interpretaciones han estado basadas en estudios de dependencia magnética y de transporte en función del grosor de las capas finas de LCMO sobre STO y muestran indicios de la existencia de OO aunque podrían ser también efectos relacionados con segregación electrónica [12,15,13,14].

En este capítulo mostraremos resultados de estos comportamientos. Analizaremos las propiedades de magnetotransporte de capas finas de LCMO/ STO de alta calidad estructural (ver capítulo 3) y homogéneamente tensionadas en las que la distorsión tetragonal es considerable ($c/a=0,974$). Tanto las propiedades magnéticas como de transporte mostraran conductas típicas de la fusión de una fase de OO con la aplicación de campos magnéticos intensos. Veremos como estos comportamientos se

suavizaran progresivamente mediante tratamientos térmicos de las muestras a alta temperatura (1000 °C) [21].

En este capítulo se expondrán evidencias claras de la existencia de una fase de OO-CO en nuestras capas epitaxiales y homogéneamente tensionadas de LCMO/STO. Esta fase ha sido detectada por las curvas de magnetización y por diversas medidas de transporte eléctrico en función del campo y la temperatura. Ambos experimentos muestran el comportamiento típico esperable en procesos de fusión del orden de carga en presencia de campo magnético.

La confirmación de la naturaleza de esta fase como una fase de OO/ CO se ha conseguido mediante la utilización de la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) en función de la temperatura para muestras con y sin tratamientos térmicos [22,23,24].

Por otra parte, la utilización de la técnica de espectroscopia en pérdida de energía de electrones (EELS) con resolución nanométrica, nos permitió descartar la existencia de migración cationica y confirmar la existencia de una variación del estado de oxidación del Mn en función de la cercanía a la intercara con el STO. Detectamos una acumulación de Mn⁴⁺ en una capa de unos pocos manómetros próxima a la interfase entre la capa y el sustrato [16].

5.2.- Evidencias de la existencia de orden de carga en manganitas

Las capas finas de LCMO estudiadas en este capítulo, de 5x5x0,5 mm² de área y alrededor de 50 nm de grosor, fueron crecidas con evaporación catódica a bajo ritmo de crecimiento (0,2 nm/ min) sobre sustratos de STO (001) tratados previamente al crecimiento (ver apartado 3. 2) [25].

El grosor fue elegido con el fin de obtener capas epitaxiales y coherentemente tensionadas aunque gruesas con la intención de evitar efectos de tamaño y/o efectos relacionados con el crecimiento por islas [17,26,27,19].

La caracterización estructural de las muestras se realizó mediante difracción de rayos X (XRD), microscopia de fuerzas atómicas (AFM) y microscopia electrónica de transmisión (STEM). Esta última técnica experimental, como veremos, estará asociada a la de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) que se realizó en colaboración con la Dra. M. Varela en el equipo de que dispone el Lab. Nat. Oak Ridge (ver A. 3. 3).

Las medidas magnéticas fueron realizadas en un SQUID comercial y las de transporte en un sistema PPMS (ver A. 5) ambos de Quantum Design.

Finalmente, las medidas de espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) presentadas en esta tesis fueron realizadas por el Dr. S. Valencia en la línea PM3 del sincrotrón BESSY de Berlín a raíz de una colaboración con el grupo del Prof. W. Gudat.

5.2.1.- Medidas de magnetotransporte

En trabajos previos del grupo [1,3] se mostró como para capas vírgenes (as-grown) y completamente tensionadas en el plano, las propiedades magnéticas (M_S y T_C) y de transporte (T_P) eran sustancialmente inferiores a las del material en forma másica ($T_C \approx 170$ K, $M_S \approx 540$ emu/cm³ con respecto a $T_C \approx 270$ K, $M_S \approx 591$ emu/cm³). Por otro lado, el parámetro de celda fuera del plano c resultó también inferior al del material en forma másica ($c = 0,3805$ nm frente a $c = 0,386$ nm).

Tal como mostramos en el capítulo 4, estos parámetros magnéticos y estructurales pudieron ser sustancialmente incrementados con tratamientos térmicos a alta temperatura en presencia de aire ($T_a = 800$ °C, 900 °C y 1000 °C), obteniendo, para las capas recocidas a 1000 °C, $M_S = 581$ emu/cm³ y $T_C = 260$ K (ver figura 4. 2) aún cuando las capas seguían uniformemente tensionadas en el plano (ver figura 3. 26). Sin embargo, la existencia de una relajación parcial de la tensión estructural de las muestras queda evidenciada por la variación del volumen de la celda, tal como puede desprenderse de la disminución de la distorsión tetragonal c/a (ver figura 5.1 (b))

En algunos casos se ha sugerido que la mejora tras el recocido de las propiedades de magnetotransporte en este tipo de capas finas esta relacionada con cambios combinados de estequiometría de oxígeno y variaciones en las tensiones estructurales [28].

En el capítulo anterior se realizaron medidas de efecto Hall a baja temperatura (ver capítulo 4) con la intención de evaluar las posibles variaciones en el contenido de oxígeno de las muestras antes y después del recocido. Con ello obtuvimos la densidad de portadores, n , en función de la temperatura de recocido.

Para determinar la densidad de carga libre, tal como mostró el capítulo 4, se midieron las resistencias transversales R_{xy} de las muestras litografiadas (ver apartado 4. 2. 4) bajo campo magnético (de 9 T a -9 T) a $T = 5$ K, después de enfriar las muestras de temperatura ambiente hasta $T = 5$ K en presencia de un campo magnético aplicado de 9 T (ver figura 4. 7 (a) y (b)). Es importante destacar aquí que la medida de la densidad de portadores, n , se realizó a baja temperatura ($T = 5$ K) donde n esta

ya saturada y donde la contribución del efecto Hall anómalo, que en manganitas es muy importante cerca de la transición metal-aislante, es prácticamente nula [21,16].

La densidad de cargas a 5 K fue aproximadamente la misma para la muestra sin recocer y la recocida a 1000 °C, resultando pues prácticamente independiente de la temperatura de recocido. Para la muestra sin tratamiento térmico $n \approx 0.97 \pm 0.06$ huecos/celda unidad y para la muestra recocida $n \approx 1.03 \pm 0.04$ huecos/ celda unidad tal como muestra la figura 5. 1 (b). Estos valores están en concordancia con resultados previos en capas finas de LCMO [29,30,31,32].

Por tanto podemos concluir que las muestras son básicamente estequiométricas en oxígeno y la incorporación de oxígeno no es el efecto más relevante de los recocidos. Sin embargo, T_C y M_S aumentan con la temperatura del tratamiento térmico y la distorsión tetragonal disminuye (ver figura 5. 1 (a)). Estos cambios de T_C y M_S observados podrían explicarse con un aumento de la densidad de portadores de $\Delta n \approx 0.2$, cosa que, como hemos visto, no se detectó experimentalmente.

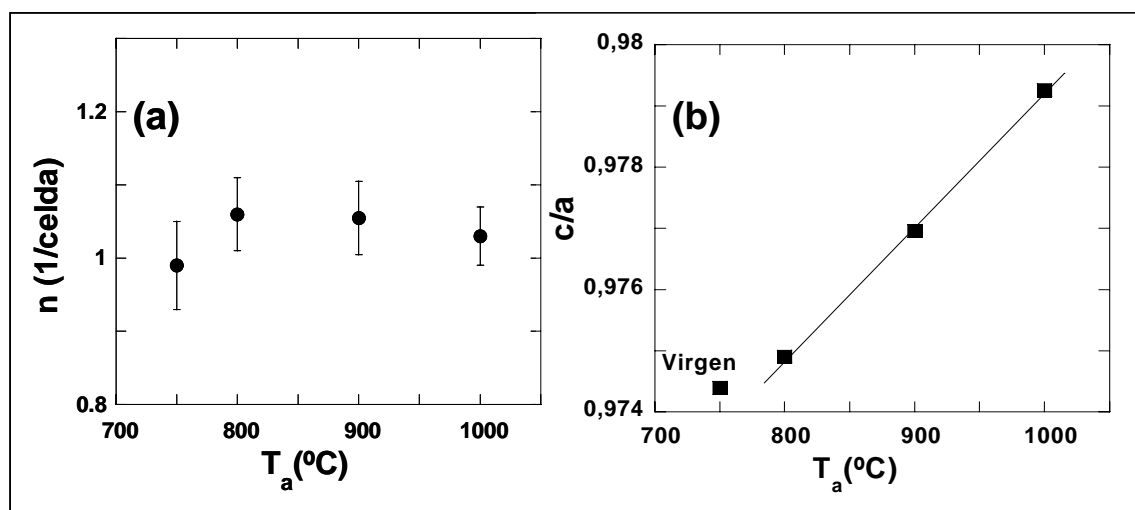


Figura 5. 1.- (a) Valores de la densidad de portadores n en función de T_a para las medidas de field Cooling y zero field cooling (extraído de 4. 8). (b) Valores de la distorsión tetragonal c/a en función de T_a .

Sin embargo, sí se detecta un claro incremento de la temperatura a la que se produce la transición metal-aislante (M-I), T_P , tal como se aprecia en las medidas de resistividad longitudinal $R_{xx}(T)$ (ver figura 4. 4). En la figura 4. 4 se muestran las curvas de $R_{xx}(T)$ en función de la temperatura de recocido, T_a . Como puede observarse, T_P claramente aumenta con T_a .

De acuerdo con el modelo de Millis [33], la variación de la temperatura de transición $T_C \approx T_P$ está relacionada con la tensión estructural según la formula 5. 1.

$$T_C(\varepsilon) = T_C(\varepsilon = 0) \left[1 - \alpha \varepsilon_B - \frac{\Delta \varepsilon^2 \pi}{2} \right] \quad (5.1)$$

Donde $\varepsilon_B = (2\varepsilon_{100} + \varepsilon_{001})$ está relacionado con las tensiones estructurales del material en su forma másica, $\varepsilon_{JT} = (\sqrt{2/3})(\varepsilon_{001} + \varepsilon_{100})$ está relacionado con la tensión debida al efecto de Jahn Teller (JT) y los parámetros $\alpha = (1/T_C)(dT_C/d\varepsilon_B)$ y $\Delta = (1/T_C)(d^2T_C/d^2\varepsilon_{JT})$ son una medida de las tensiones estructurales que tienden a conservar la estructura sin distorsionar (conservación de la simetría del material en forma másica) (α), frente a las tensiones de tipo J-T que tienen a rebajar dicha simetría (Δ).

Sustituyendo, en la fórmula anterior, valores de α y Δ reportados en la literatura ($\alpha = 10-15$ [45, 22] y $\Delta \approx 10^3$ [34,15]) y considerando que T_C (másico) = 270 K, obtenemos un valor de $T_C(\varepsilon) \approx 180$ K, en muy buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos para la muestra sin recocido (figura 4. 2).

Si bien en un principio podríamos pensar que, dado el excelente acuerdo obtenido en la capa virgen, la disminución de T_C podría explicarse como un efecto debido puramente a la tensión estructural, también es cierto que la expresión (5. 1) no permite reproducir la variación de T_C en función de c/a usando los mismos valores de α y Δ , tal y como sería de esperar si la teoría fuese totalmente correcta. Sin embargo no debe sorprendernos que esto sea así ya que la teoría de Millis está escrita para un sistema homogéneo, caso que obviamente no es el nuestro, puesto que precisamente tratamos un sistema donde existe segregación de carga. Por tanto deberemos considerar el acuerdo observado como fortuito, ya que es imposible que la fórmula de Millis (5. 1) dé cuenta de los efectos debidos a la existencia de segregación electrónica.

Con el fin de clarificar el origen de las mejoras de T_C y M_S con los recocidos a alta temperatura procedimos a realizar un análisis más cuidadoso y sistemático de las propiedades de transporte y magnéticas de nuestras muestras. Se observó como después de los procesos de ZFC, las curvas de $R_{xx}(B)$, mostraban un estado de alta resistividad a campo cero que evolucionaba hacia uno de baja resistividad a medida que el campo magnético aplicado se hacía más intenso (ver figura 5. 2 y figuras 4. 7). Este estado de alta resistividad no se detectó cuando las medidas se realizaron después de un proceso de FC a 9 T [35,36].

Efectos similares han sido reportados por otros autores, siendo una prueba indirecta de la existencia de OO/ CO en las muestras. Hacer notar en este respecto, que el cambio de la resistencia asociado a esta transición de alta a baja resistividad depende de T_a (ver inset de figura 5. 2), demostrando que este efecto está íntimamente ligado a la tensión estructural.

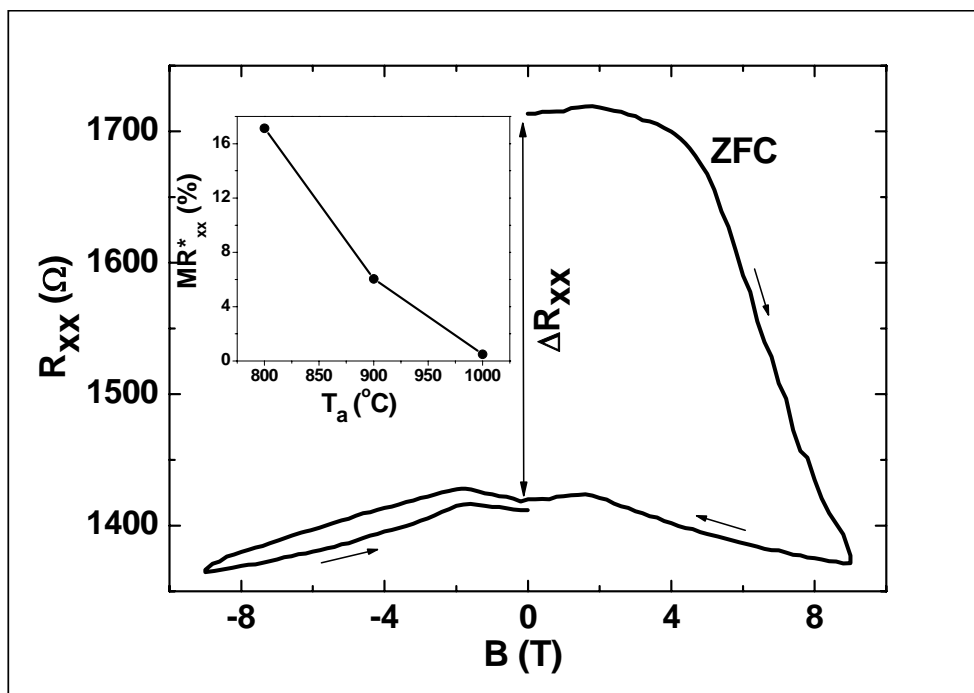


Figura 5. 2- Resistencia longitudinal vs campo magnético para la muestra sin recocido después de un proceso de zero field cooling ($T= 5K$). (inset) Dependencia de la magnetorresistencia ($MR^*_{xx}=(\Delta R_{xx}/R_{xx}(H=0))\%$) con la temperatura de recocido [21].

De la misma manera, los ciclos de histéresis en ZFC muestran un proceso en la misma dirección. Se observa un incremento de la magnetización a partir de un campo similar al observado en las curvas $R_{xx}(B)$. Este comportamiento es muy evidente en la muestra sin recocer tal como se puede observar en la figura 5. 3.

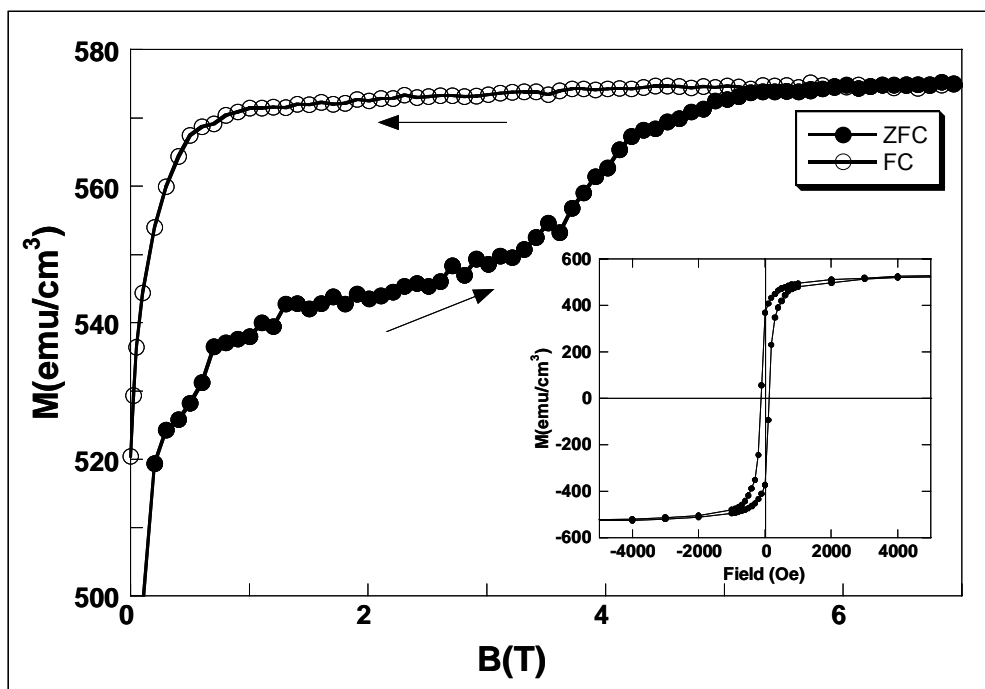


Figura 5. 3- Curva de magnetización de la muestra sin recocer tras un proceso de ZFC [16]. Inset: Ciclo de histéresis de la misma muestra.

Los resultados mostrados en las figuras 5. 2 y 5. 3, sugieren claramente la existencia de carga atrapada que puede ser liberada mediante la aplicación de campos magnéticos intensos, tal y como sucede en sistemas con OO/ CO. Aunque esto no demuestra que, en nuestras muestras, exista efectivamente un estado de orden de carga/ orden orbital.

Con el objetivo de determinar la naturaleza de dicho estado de segregación electrónica se realizaron experimentos de espectroscopia de absorción de rayos X (XAS).

5.2.2.- Espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) [37]

El estudio del espectro de absorción de rayos X (XAS) en el borde de absorción K del oxígeno se ha revelado como una herramienta muy eficaz en el estudio de distorsiones estructurales de las manganitas [37,23,38].

El borde de absorción K del oxígeno está relacionado con las transiciones $1s \rightarrow 2p$ y en el caso de las manganitas, la estructura del espectro en su parte inicial (pre-edge structure) que se entiende entre 528.5 eV y 531 eV está estrechamente vinculada a la hibridación entre los niveles $2p$ del oxígeno y los niveles vacíos $e_g(\uparrow)$ y $t_{2g}(\downarrow)$ del manganeso. Así pues, cualquier variación que afecte a la población de los niveles e_g , t_{2g} del Mn, como por ejemplo la ruptura de la degeneración inducida por el efecto de Jahn-Teller (JT), tendrá un claro efecto en esta zona del espectro de absorción. De echo, la existencia de una estructura con dos picos en la parte inicial del espectro en la línea de absorción K del oxígeno se ha interpretado como indicativo de la ausencia de distorsión de J-T [39]. Por el contrario, la existencia de un único pico será indicativo de la presencia de distorsiones tipo JT con desdoblamientos de los niveles de energía e_g y t_{2g} , y por tanto de la existencia de una fase de OO/ CO [23,24].

En este apartado mostraremos los espectros XAS en función de la temperatura correspondientes a las muestras de LCMO sobre STO con y sin recocido. Veremos como tienen lugar claras variaciones de la estructura del borde de absorción K del oxígeno en estrecha correlación con el estado de tensión estructural de las muestras.

En la figura 5. 4 mostramos los espectros XAS correspondientes a la pre-línea del borde de absorción K del oxígeno. Estas medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y a baja temperatura (claramente inferior a T_C en cualquiera de los casos) en muestras de LCMO sobre STO con y sin recocido.

Tal y como se había puesto de manifiesto en monocristales [23], a temperatura ambiente (claramente por encima de T_C) el sistema, que está en fase aislante-

paramagnética, muestra un único pico en la pre-línea del borde de absorción K del oxígeno. Esto es así debido a la existencia de fuertes distorsiones tipo JT que producen un desdoblamiento de los niveles e_g y t_{2g} del Mn, haciendo imposible la resolución experimental de las diferentes transiciones. Cuando descendemos en temperatura, es decir, pasamos a la fase ferromagnética y metálica, la distorsión de JT desaparece, o se reduce mucho, con lo que los niveles e_g y t_{2g} del Mn permanecen degenerados permitiendo la resolución experimental de las distintas transiciones. Esto da lugar a la aparición de un doble pico en la pre-línea tal y como se observa en la muestra recocida. Sin embargo, en el caso de la muestra virgen, el espectro de baja temperatura muestra un único pico, tal y como sucede en el de alta temperatura.

La ausencia del desdoblamiento del pico a baja temperatura en la muestra virgen se ha considerado como indicativo claro de la existencia de distorsiones tipo JT que provocan el desdoblamiento de los niveles de energía. En este caso, el origen de las distorsiones no es otro que la tensión estructural debida al desajuste de los parámetros de red entre la capa y el sustrato.

Por similitud con las muestras de composición $\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$, que presentan CO/OO a baja temperatura, este estado encontrado para muestras homogéneas tensionadas se identificó como un estado de orden de carga debido a la tensión estructural.

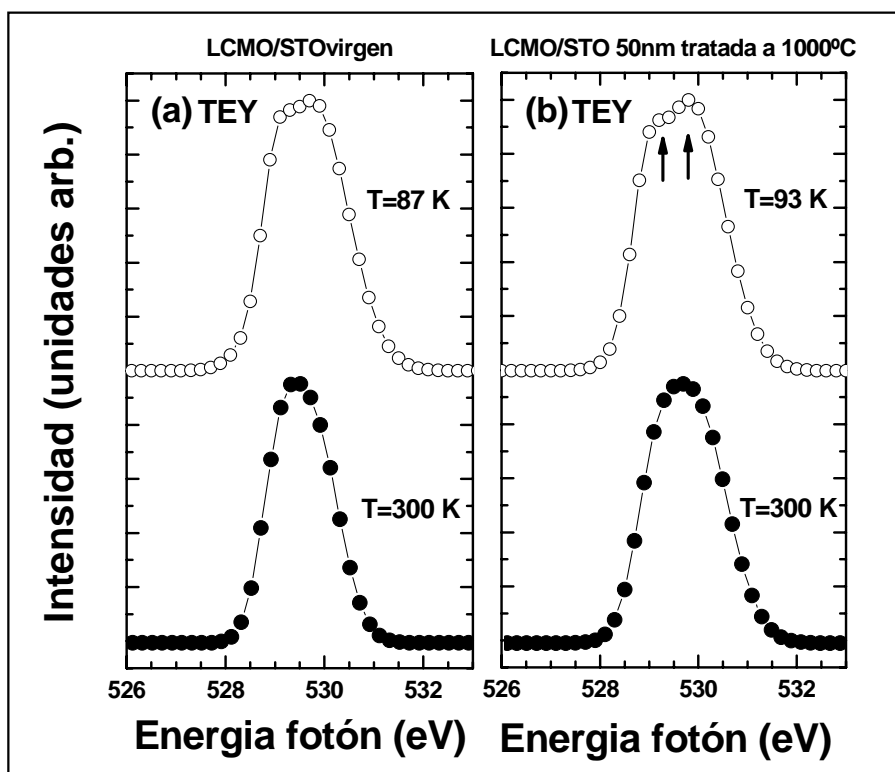


Figura 5. 4.- Estado de oxidación del Mn para la interfase STO/ LCMO en dirección a la superficie de la muestra [24].

5.2.3.- Espectroscopia en pérdida de energía de electrones (EELS)

La alta calidad estructural de las muestras se puede apreciar en la figura 5. 5 donde mostramos algunas imágenes de STEM para la muestra sin recocer. La interfase se muestra plana y coherente a grandes distancias laterales, sin la presencia de defectos. La estructura perovskita también se muestra de alta calidad y libre de defectos cerca de la interfase. No se observan fronteras de grano ni campos de tensiones [21,16]. En el capítulo 3 se muestran resultados equivalentes para la muestra recocida a 1000 °C.

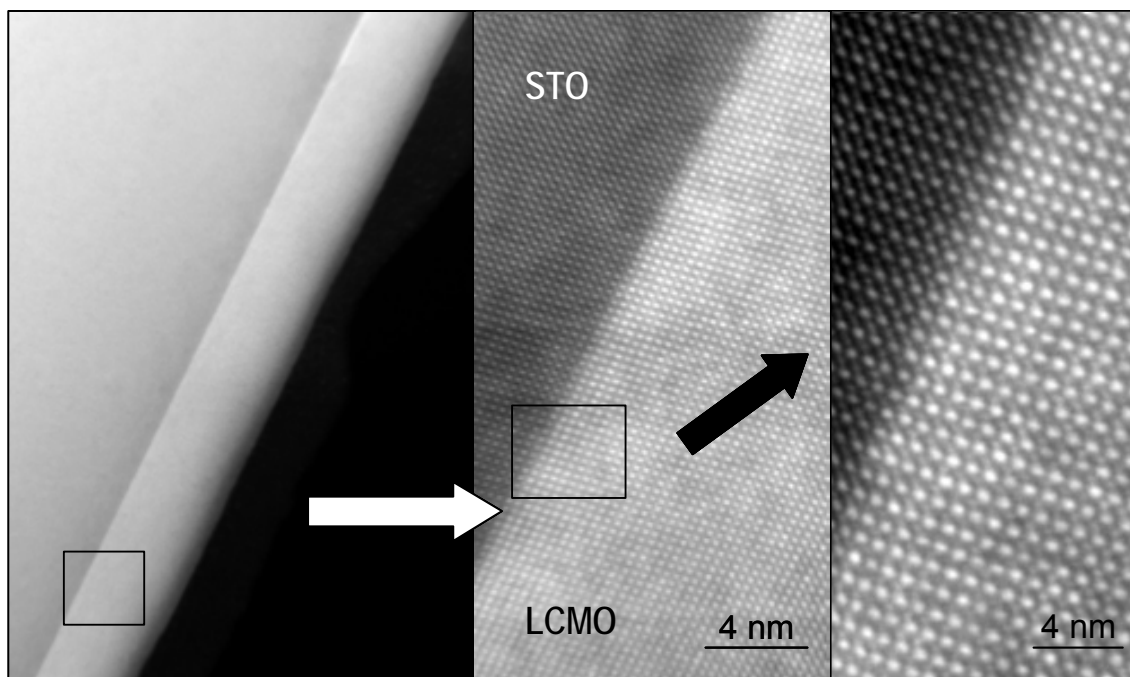


Figura 5. 5.- Imagen de STEM de alta resolución para la capa fina de LCMO/ STO sin recocido.

A partir de los resultados mostrados anteriormente es claro que no se observan defectos ni inhomogeneidades del campo de tensiones cerca de la interfase (ver imágenes de campo claro 3. 31). Para averiguar como el estado de tensiones se acomoda en las muestras con el recocido, se analizaron las secciones de transversales ¹ de las muestras con la ayuda de el STEM y el EELS de alta resolución [21,16].

El estado de oxidación del Mn puede ser determinado a partir de la relación entre las intensidades de las líneas correspondientes a los perfiles de absorción L_3 y L_2 del Manganese [40]. La valencia del Mn de la capa fina de LCMO desde su interfase con el STO hasta su superficie se muestra en la figura 5. 6. Estas medidas fueron promediadas a través de una superficie lateral de alrededor de 15 nm. La valencia del

¹ Cross section en inglés.

Mn cerca de la interfase con el STO es alrededor de **3,5** claramente superior al valor de **3,33** correspondiente al dopaje químico de las capas, en promedio. Esta valencia del Mn decae de forma monótona a 3,33 (valor esperado) en una capa de alrededor de **3 - 4 nm** de grosor.

El cambio no se apreciaron variaciones medibles en el estado de oxidación del Mn para la muestra tratada a alta temperatura, en concordancia con las medidas de magnetotransporte presentadas en el apartado 5. 2. 1 (comportamiento tipo másico) puesto que, si bien, la valencia del Mn puede variar con el grosor de la capa, lo haría muy sutilmente siendo casi indetectable.

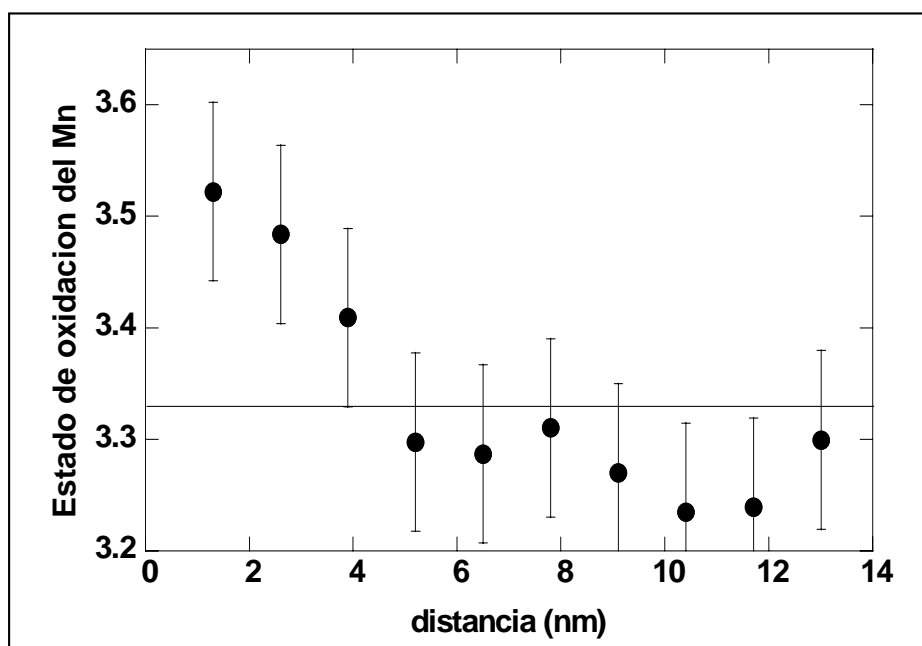


Figura 5. 6.- Estado de oxidación nominal del Mn para la interfase STO/ LCMO en dirección a la superficie de la muestra. Los datos fueron promediados en distancias laterales de aproximadamente 15 nm [21].

Por otro lado, las medidas de EELS muestran que el cociente de La/ Ca es cercano a 2:1 en toda la muestra (figura 3. 25), indicando como el cambio de la valencia del Mn no puede ser atribuido a segregación química.

Así pues podemos concluir que los resultados de EELS, que sugieren la existencia de una capa de unos 4 nm próxima a la interfase rica en Mn^{4+} , ofrecen una explicación sencilla que permite atisbar un mecanismo para el ajuste de la tensión estructural. El ión Mn^{4+} es más pequeño que el Mn^{3+} . A la vez ofrecen una explicación espontánea a la existencia de zonas con orden de carga ya que en esta estrecha franja se tendría una composición próxima al $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{2}$ donde el OO/ OC aparecería de forma natural [21].

5.3.- Conclusiones

Nuestros resultados claramente revelan que la degradación de las propiedades magnéticas y de transporte en capas de LCMO epitaxiales y de alta calidad estructural esta producida por la tensión estructural debida al desajuste de parámetros de red entre el LCMO y el STO.

Esta tensión estructural produce distorsiones tipo JT en la celda dando lugar a la aparición de segregación de fases electrónica. Nuestras medidas de propiedades magnéticas y de transporte eléctrico claramente sugieren la existencia de un campo critico capaz de romper la localización de carga. Este comportamiento es muy similar al que se ha observado en sistemas con OO/ CO.

El estudio de los espectros XAS en función de la temperatura en muestras con y sin recocido, nos ha permitido identificar que, efectivamente, en las muestras vírgenes (sin recocer) la existencia de fuertes tensiones tipo JT da lugar a la ruptura de la degeneración de los niveles e_g y t_{2g} del Mn y a la aparición de una fase de OO/ CO.

Así mismo, los estudios mediante EELS, claramente sugieren que la acomodación de la tensión estructural tiene lugar a través de un proceso de segregación de fase electrónica.

5.4.- Bibliografía

- [1] L. Abad, Treball de recerca en el programa de ciencia de materials (2005).
- [2] L. Abad, B. Martinez, S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, and L. Balcells, *Advances in Science and Technology* **52**, 87 (2006).
- [3] S. Valencia, L. Balcells, J. Fontcuberta, and B. Martinez, *Applied Physics Letters* **82**, 4531 (2003).
- [4] L. Abad, B. Martinez, and L. Balcells, *Applied Physics Letters* **87**, **212502** (2005).
- [5] A. De Santis, G. Barucca, F. Bobba, R. Caciuffo, K. Fröhlich, M. Pripko, and A. M. Cucolo, *Journal magnetism and magnetic materials* **272**, 1501 (2004).
- [6] J. C. Lee, S. Y. Je, S. I. Park, Y. J. Yi, G. I. Jang, H. S. Song, D. G. You, and K. Jeong, *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films* **20**, 2115 (2002).
- [7] S. Pignard, H. Vincent, J. P. Senateur, J. Pierre, and A. Abrutis, *Journal of Applied Physics* **82**, 4445 (1997).
- [8] M. Sirena, N. Haberkorn, M. Granada, L. B. Steren, and J. Guimpel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-76**, 1171 (2004).
- [9] M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, and E. Jedryka, *Physical Review B* **66** (2002).
- [10] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, and S. Nadolski, *Physical Review Letters* **8706** (2001).
- [11] Y. A. Boikov, R. Gunnarsson, and T. Claesson, *Journal of Applied Physics* **96**, 435 (2004).
- [12] J. Klein and et al., *Physical Review B* **66**, 52414 (2002).
- [13] J. Klein and et al., *Physical Review B* **93**, 7373 (2003).
- [14] E. Rozenberg, *Solid State Communications* **131**, 415 (2004).
- [15] M. Ziese, H. C. Semmelhack, and K. H. Han, *Physical Review B* **68** (2003).
- [16] L. Abad, En preparacion (2007).
- [17] A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, Y. H. Li, T. Venkatesan, R. L. Greene, and A. J. Millis, *Physical Review B* **61**, 9665 (2000).
- [18] A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, T. Venkatesan, R. L. Greene, Q. Lu, A. L. de Lozanne, and A. J. Millis, *Physical Review B* **6318** (2001).
- [19] M. Ziese, H. C. Semmelhack, K. H. Han, S. P. Sena, and H. J. Blythe, *Journal of Applied Physics* **91**, 9930 (2002).
- [20] M. Bibes, L. Balcells, S. Valencia, S. Sena, B. Martinez, J. Fontcuberta, S. Nadolski, M. Wojcik, and E. Jedryka, *Journal of Applied Physics* **89**, 6686 (2001).

- [21] L. Abad, V. Laukhin, S. Valencia, M. Varela, L. Balcells, and B. Martinez, *Advances in Science and Technology* **52**, 81 (2006).
- [22] D. S. Desau and et al., *Journal Electron Spectroscopy Relat. Phenomenon* **117**, 265 (2001).
- [23] N. Mannella, A. Rosenhahn, M. Watanabe, B. Sell, A. Nambu, S. Ritchey, E. Arenholz, A. Young, Y. Tomioka, and C. S. Fadley, *Physical Review B* **71** (2005).
- [24] S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, L. Abad, L. Balcells, B. Martinez, and V. Laukhin, *Applied Physics Letters* **89** (2006).
- [25] K. Iwahori, S. Watanabe, M. Kawai, K. Mizuno, K. Sasaki, and M. Yoshimoto, *Journal of Applied Physics* **88**, 7099 (2000).
- [26] F. Sanchez, I. C. Infante, U. Luders, L. Abad, and J. Fontcuberta, *Surface Science* **600**, 1231 (2006).
- [27] T. Walter and et al., *Journal magnetism and magnetic materials* **222**, 175 (2000).
- [28] W. Prellier, M. Rajeswari, T. Venkatesan, and R. L. Greene, *Applied Physics Letters* **75**, 1446 (1999).
- [29] G. Jakob, *Physical Review B* **57**, 10252 (1998).
- [30] P. Matl, N. P. Ong, Y. F. Yan, Y. Q. Li, D. Studebaker, T. Baum, and G. Doubinina, *Physical Review B* **57**, 10248 (1998).
- [31] W. Westerburg and et al., *Europhysic Journal* **509**, 14 (2000).
- [32] M. Ziese, *Europhysics Letters* **45**, 256 (1999).
- [33] A. J. Millis, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **356**, 1473 (1998).
- [34] V. G. Prokhorov, V. A. Komashko, V. L. Svetchnikov, Y. P. Lee, and J. S. Park, *Physical Review B* **69** (2004).
- [35] V. Laukhin, L. Abad, B. Martinez, J. Fontcuberta, O. Gorbenko, and A. Kaul, *Journal of Physics D-Applied Physics* **37**, 3145 (2004).
- [36] V. Laukhin, L. L. Abad, L. Balcells, J. Fontcuberta, B. Martinez, O. Gorbenko, and A. Kaul, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **290**, 921 (2005).
- [37] A. H. Jahn and Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **161**, 220 (1937).
- [38] O. Toulemonde, F. Studer, A. Barnabe, B. Raveau, and J. B. Goedkoop, *Journal of Applied Physics* **86**, 2616 (1999).
- [39] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- [40] D. H. Pearson, C. C. Ahn, and B. Fultz, *Physical Review B* **47**, 8471 (1993).

Capítulo 6

EFFECTOS DE SUPERFICIE EN CAPAS FINAS EPITAXIALES DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

6.1.- Introducción.

6.2.- Evolución de la resistencia superficial con el tiempo.

6.3.- Montaje experimental.

6.4.- Resistencia superficial y de contacto para capas finas epitaxiales de LCMO

6.4.1.- Medidas sobre mesetas de metal noble. Impacto del recocido.

6.5.- Formación de Mn^{2+} ; un proceso dependiente del tiempo.

6.6.- Conclusiones

6.7.- Bibliografía

Capítulo 6

EFFECTOS DE SUPERFICIE EN CAPAS FINAS EPITAXIALES DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

6.1.- Introducción

La optimización y control de las propiedades superficiales e interfaciales es uno de los aspectos fundamentales para la implementación y correcto funcionamiento de los dispositivos magnetoelectrónicos. Muchos de estos dispositivos requieren el uso de capas finas y heteroestructuras en las que las interfases y superficies juegan un papel muy relevante en su funcionamiento final [1].

Es conocido que entre los óxidos magnetorresistivos y los metales existe una alta resistencia de contacto. El origen de esta contribución está poco estudiada hasta el momento y permanece desconocida. Algunas explicaciones que se han dado se basan en la no-metalicidad, la depolarización de espín, la pérdida en la estequiometría de oxígeno o los efectos de tensión en la superficie de los óxidos [2,3,4,5]. Estas consideraciones son también las responsables de la caída de la respuesta magnetorresistiva observada a alta temperatura en las uniones túnel magnéticas basadas en óxidos magnéticos [6,7,8] (ver 2. 6. 3. 2).

Algunos estudios previos muestran que las propiedades de transporte y/o magnéticas de las interfases de estos óxidos complejos pueden ser variadas. Pero no

esta claro cual es el origen. Por un lado esto puede ser debido a efectos intrínsecos o por el contrario puede depender de efectos extrínsecos y por tanto de las condiciones de preparación de las muestras [9]. Por otro lado esta bien establecido que en la superficie de estos óxidos complejos pueden existir efectos de segregación cationica [10,11,12,13,14] que conviertan la superficie en aislante y no magnética. Esta segregación superficial ha sido detectada para el caso del LCMO [14,11,10] y el LSMO [12,13] determinando alteraciones superficiales del balance Mn^{3+}/Mn^{4+} .

Ya fue observado que en capas muy finas de LCMO, el comportamiento magnético y de transporte es muy diferente al del material masivo [15] (ver apartado 4. 2. 1). Estas peculiaridades han estado generalmente atribuidas a defectos o efectos de tensión inducidos por el sustrato que provocan que la primera monocapa de estos óxidos sea aislante [16]. En el caso de las manganitas granulares este efecto ha estado relacionado con la existencia de una capa muerta magnéticamente en la superficie de éstas (*dead magnetic layer*) [17,18,19,20] (ver capítulo 3).

Por todas estas razones expuestas, a la hora de implementar dispositivos magnetoelectrónicos basados en estos materiales, el control de esta capa magnéticamente muerta de la superficie es uno de los retos más importantes [20].

En este capítulo estudiaremos las propiedades eléctricas de esta capa muerta superficial y además mostraremos como con tratamientos térmicos ex –situ a alta temperatura podremos reducirle el grosor hasta un orden de magnitud [17,21].

En trabajos previos, Bouzehouane et al. [22,23,24,25,18], estudiaron la resistencia superficial de capas finas de distintos óxidos complejos. Para ello utilizaron una punta conductora en un microscopio de fuerzas atómicas y midieron la resistencia local de la superficie de los óxidos. Desgraciadamente, este método está fuertemente influenciado por el estado de la punta, la fuerza aplicada sobre ella y la rugosidad superficial de la muestra. En nuestro caso se plantearon problemas similares a la hora de afrontar este estudio experimental. Para superar esta dificultad, desarrollamos un nuevo método de medida que nos permitió estudiar la resistencia superficial entre el LCMO y un metal noble [21]. Este método de medida que puede ser de gran importancia para la implementación de dispositivos magnetoelectrónicos basados en óxidos [20].

6.2.- Evolución de la resistencia superficial con el tiempo

Para realizar el estudio de la resistencia superficial de las muestras de $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$, los primeros experimentos que llevamos a cabo, al igual que Bouzehouane et al. [22,23,24,25,18] se basaron en medir esta resistencia superficial a

partir de medidas en contacto directo entre el LCMO y una punta conductora integrada a un microscopio de fuerzas atómicas. Para ello se midió la resistencia superficial de las muestras de LCMO/STO y LCMO/LAO con el sistema experimental que se muestra en la figura 6. 1 (a). Este sistema se basa fundamentalmente en un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) utilizando una punta conductora. Para realizar estos experimentos se eligió, por su dureza y larga duración, puntas de diamante dopado [26]. Es importante tener en cuenta que las puntas de diamante dopado tienen una constante de fuerza media de 2,8 N/m y que para todas las medidas presentadas en este capítulo, la deflexión de la punta fue fijada en 100 nm, lo que corresponde a una fuerza aplicada a la muestra de aproximadamente 300 nN.

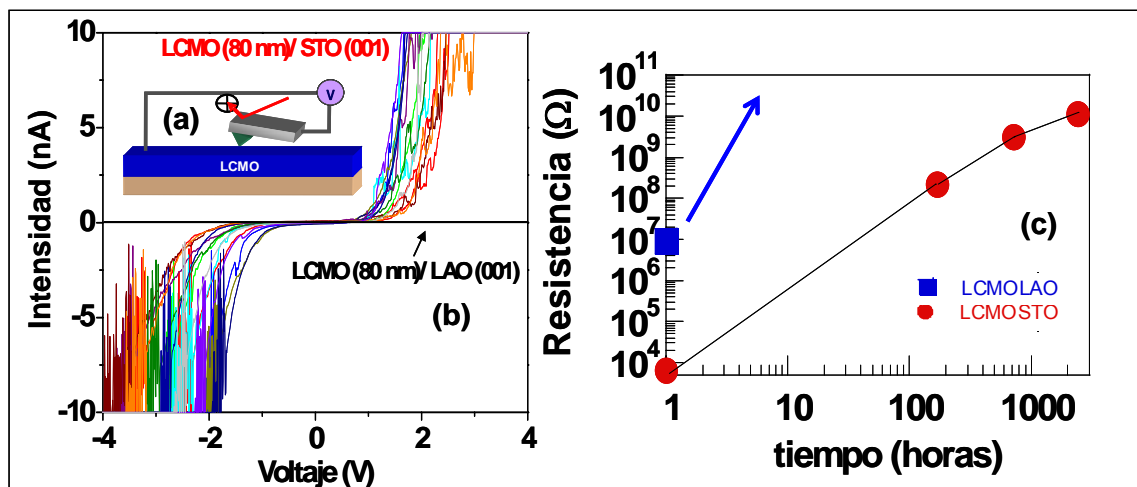


Figura 6.1.- (a) Esquema de medidas de CS directas. (b) Medidas I/V para una muestra de 80 nm de LCMO/STO (001) y medidas de I/V para una muestra de 80 nm de LCMO/LAO (001). (c) Evolución temporal de la resistencia interfacial con el tiempo para las capas finas de LCMO sobre LAO y STO [27].

Las medidas presentadas en la figura 6. 1 (b) se realizaron transcurrida aproximadamente una semana del crecimiento de la capa fina y tal como se puede observar, la dispersión de los resultados de las medidas corriente-voltaje (I/V's) para estas medidas es muy alta. Se puede ver de la figura 6. 1 (a), que las capas de LCMO sobre LAO son completamente aislantes (este echo se comprobó experimentalmente para distintas muestras) mientras que las muestras de LCMO sobre STO presentan conducción por efecto túnel.

Posteriormente se realizaron experimentos con el fin de estudiar el envejecimiento superficial de las muestras. Para ello se crecieron las muestras de LCMO y se midieron al cabo de un tiempo inferior a una hora de su crecimiento. A continuación se realizaron medidas sucesivas separadas por grandes intervalos de tiempo, manteniendo las muestras en condiciones ambiente entre medida y medida.

Tal como se observa en la figura 6. 1 (c) la resistencia superficial de las capas de LCMO se hace mayor a medida que el tiempo entre la preparación de la muestra y de la medida aumenta. La resistencia presentada en este gráfico se calculó en la zona de bajo voltaje de las curvas I(V) (zona lineal y por tanto de resistencia constante) y se estimó a partir del promedio de un mínimo de ocho curvas I/ V consecutivas, debido a la alta dispersión de las curvas experimentales (ver figura 6. 1 (b)). En la figura 6.1 (c) se observa claramente como la resistencia superficial de la capa fina de LCMO/STO crece monótonamente a medida que el tiempo de exposición al aire aumenta lo que indica un claro envejecimiento de la superficie con el tiempo, produciéndose un aumento de la resistencia superficial de mas de cinco ordenes de magnitud transcurridas 1000 horas desde su crecimiento. Este aumento de la resistencia superficial parece que tiende a alcanzar un valor máximo de saturación.

En el caso de las capas finas de LCMO/LAO la tendencia es en la misma dirección que para las crecidas sobre STO, aunque debido a la sensibilidad del equipo, no ha sido posible medir la capa fina una vez expuesta un cierto tiempo al aire, resultando un comportamiento demasiado aislante para el limite de medida del AFM utilizado (ver apartado 6. 3) [28]. Estos resultados son indicativos de la presencia de una capa aislante en la superficie del LCMO.

En el apartado 6. 4 analizaremos detalladamente esta superficie no-metálica que se ha formado con el tiempo. Como veremos, esta capa muerta eléctricamente puede reducirse de forma sustancial mediante tratamientos térmicos a alta temperatura en presencia de aire. Por otro lado, en el apartado 6. 5, discutiremos cual puede ser el origen de esta capa aislante a partir de medidas realizadas con espectroscopia de absorción de rayos X [29].

6.3.- Montaje experimental

El estudio de las propiedades eléctricas superficiales de capas finas de $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) se realizó a partir de las medidas de resistencia de contacto entre distintas capas finas de LCMO y un metal noble [21]. Se realizaron una serie de contactos manométricos de metal noble, que nos permitieron controlar el tamaño de contacto entre la capa fina y el metal noble con el objetivo de estudiar rigurosamente y en detalle la resistencia superficial sobre las muestras de LCMO.

Trabajos previos estudiaron la resistencia de contacto entre óxidos complejos y un metal noble. Los contactos fueron macroscópicos de 400 mm^2 [30].

Antes de entrar en detalle en el estudio de la resistencia de contacto entre las capas finas de manganita y un metal noble, introduciremos el montaje experimental que nos permitió la realización de estos experimentos.

Para llevar a cabo el estudio que se presenta en este capítulo, se crecieron capas de oro o platino y se realizaron unas nanoestructuras tal como se detalla en el capítulo 8. Un ejemplo de las geometrías, realizadas con el FIB (focused ion beam), se muestra en las siguientes imágenes de microscopía electrónica de barrido (ver figura 6. 2).

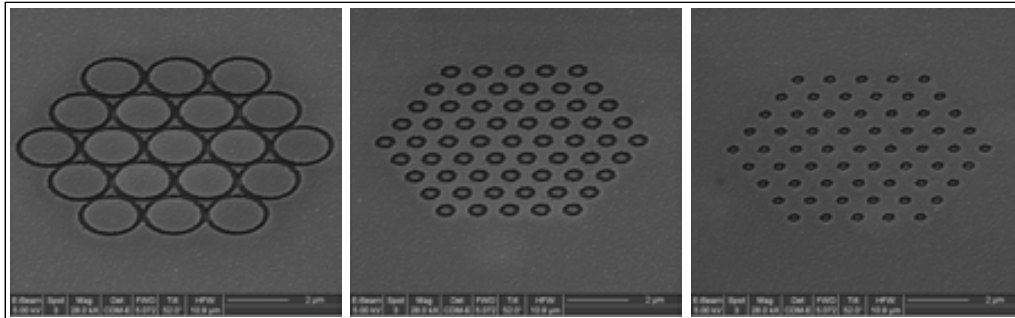


Figura 6.2.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido en las que se muestran distintas geometrías realizadas sobre las muestras Pt/LCMO con el FIB [17].

En la figura 6. 2 podemos observar anillos oscuros que se corresponden con la superficie de la manganita. La zona de contraste menor, se corresponde con el platino. A raíz de estas imágenes y de las que mostraremos en al figura 6. 6 podremos asegurar que no existe contacto eléctrico directo entre los círculos (mesetas de platino) y el platino continuo, por tanto, si existe una corriente medible en las mesetas de metal, esta deberá haber fluído a través de la manganita.

El método de medida de contactos consiste en utilizar la punta de AFM conductora para estudiar los patrones realizados (figura 6. 2). A partir del montaje que se muestra en la figura 6. 3 y que ha sido utilizado para realizar las medidas presentadas en esta capítulo y en el siguiente (capítulo 7) [21].

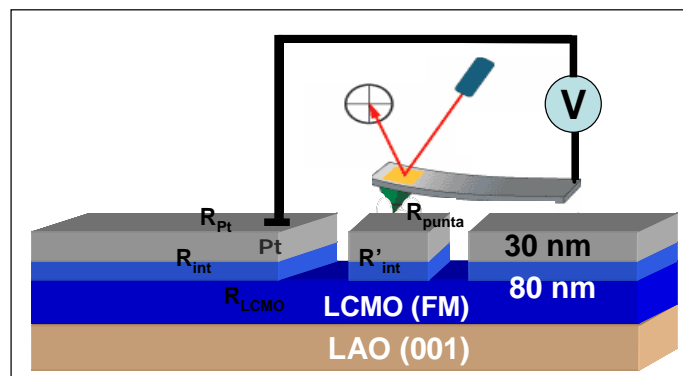


Fig. 6.3.- Montaje experimental para los experimentos de CS mostrados en este capítulo. El color beige corresponde a el sustrato de LAO (001), el azul oscuro es la capa fina del LCMO, azul claro es la superficie del LCMO y el gris el platino [21].

El experimento consiste pues en medir con la punta del AFM encima de cada una de las mesetas de platino o oro nanofabricadas. Con este ensayo, la resistencia medida con el AFM-CS (AFM-current sensing) corresponderá a la suma de un conjunto de resistencias conectadas en serie: $R'_{int} + R_{LCMO} + R_{int} + R_{punta} + R_{AFM} + R_{Pt}$ (ver figura 6. 4). Estas resistencias corresponden a la resistencia de contacto de la punta de diamante y el metal noble (R_{punta}), la resistencia del LCMO (R_{LCMO}), la resistencia entre el LCMO y el contacto macroscópico (R_{int}), la resistencia del metal (R_{Pt}), la resistencia de la electrónica del AFM [28] y la resistencia de los contactos de las mesetas nanofabricadas (R'_{int}) que es precisamente la que nos interesa.

Por tanto será importante poder determinar cual es la contribución de cada uno de estos términos, pero lo que será imprescindible para poder realizar el estudio es que la resistencia de contacto sea mayor que el resto, es decir:

$$R'_{INT} \gg R_{AFM} + R_{Pt} + R_{INT} + R_{LCMO} + R_{punta} = R_{LIMITE}$$

Por tanto es importante poder estimar esta resistencia limite que se midió a partir del contacto de la punta de AFM con el platino continuo. En este caso, la resistencia fue prácticamente inmedible puesto que la corriente saturaba rápidamente. Estimamos que esta resistencia era menos a $10^4 \Omega$, siendo este valor, el limite inferior de detección de nuestro sistema de AFM. Por otro lado, si medimos la resistencia en el interior de las nanomesetas (ver figura 6. 5), se obtienen unos valores mucho mayores y por tanto mayoritariamente debidos a la interfase entre el LCMO y el platino.

6.4.- Resistencia superficial y de contacto para capas finas epitaxiales de LCMO

Una vez comentado el sistema experimental utilizado, en este apartado se analizará detalladamente el comportamiento de la resistencia de contacto de las capas finas de LCMO y el metal noble. Se estimará la capa muerta superficial y se comparara con la que calculamos a partir de las medidas magnéticas (ver capítulo 4). Este estudio únicamente ha sido viable para las capas de LCMO/ LAO, que como hemos mostrado en el apartado 6. 2 son mas aislantes que las capas finas de LCMO/ STO [19].

Por otro lado se valorará el impacto de los tratamientos térmicos a alta temperatura sobre la naturaleza eléctrica de al superficie de las muestras de LCMO.

6.4.1.- Medidas con mesetas de metal noble.

Para el estudio de la resistencia de contacto entre capas finas de LCMO/ LAO y platino, se realizaron las nanoestructuras de medida con el FIB (figura 6. 6).

La figura 6. 6 muestra los mapas topográficos y de conductancia de la muestra de LCMO/ LAO virgen para diferentes tamaños de meseta. Podemos observar como la corriente medida se satura en el exterior de las mesetas (platino continuo) y como la corriente es cero (comportamiento completamente aislante) en los anillos de LCMO que definen las mesetas. En contraste, la conducción a través de las mesetas depende del tamaño de éstas [21,17].

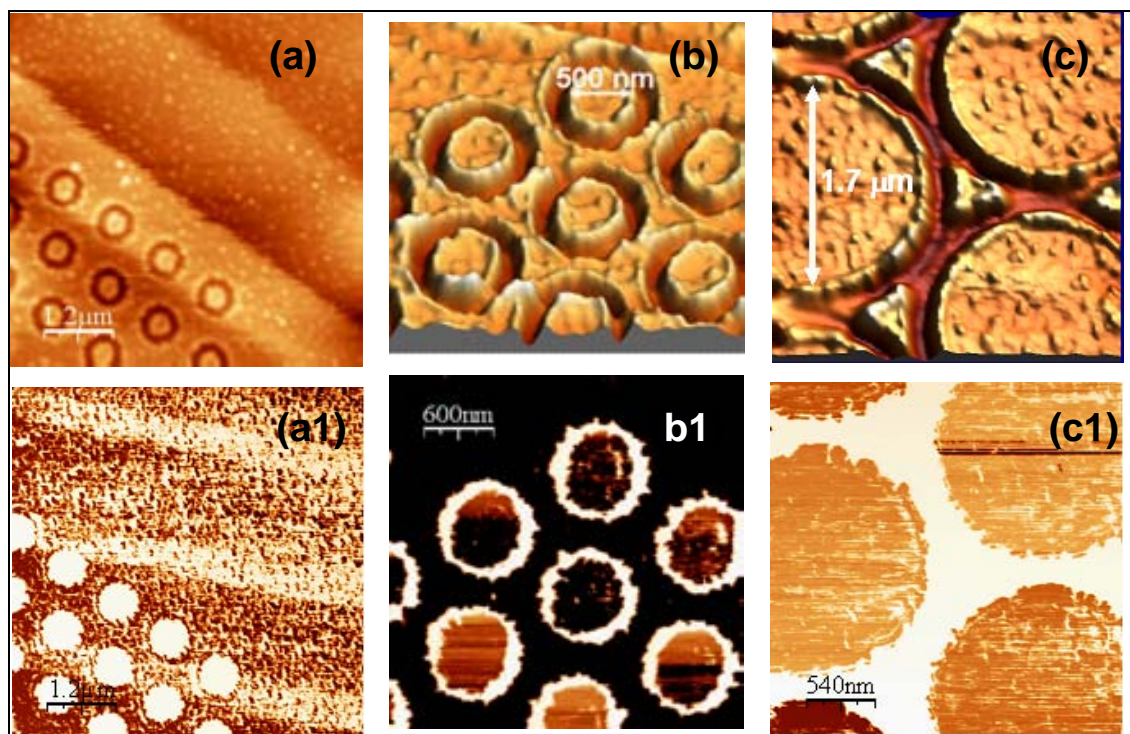


Fig. 6.6.- Medidas topográficas de AFM (arriba) y medidas de conductividad para las imágenes anteriores (abajo) [21,17].

Una vez tomadas las imágenes de la figura 6. 6, se colocó paulatinamente la punta conductora sobre cada una de las mesetas de metal noble de distinto diámetro y se realizaron consecutivas medidas I(V) sobre cada una de ellas.

En la figura 6. 7 (a) se muestran algunas características I(V) medidas para la capa fina de LCMO/ LAO virgen de 80 nm cuando la punta de AFM fue posicionada sobre mesetas de distinto tamaño (\varnothing). En todos los casos, las características I(V) muestran comportamientos de conducción tipo túnel [19].

Sorprendentemente, las medidas realizadas sobre mesetas de distinto tamaño no escalan con \varnothing (figura 6. 7 (b)). Es decir, esperaríamos que las densidades de

corriente no dependieran del tamaño de meseta [21,17]. Una explicación de tipo técnico podría ser un deterioro de la interfase producida por el bombardeo de iones de Galio que tiene lugar en el proceso de nanofabricación. Para evitar el posible efecto producido por el FIB, en este estudio, nos centraremos en las mesetas mayores, donde este posible efecto debería ser menor.

Por otro lado, todas las características I(V) realizadas sobre mesetas del mismo \varnothing presentan muy buena reproducibilidad tal como muestra la figura 6.7 (c), y no dependen de la posición de la punta en la meseta.

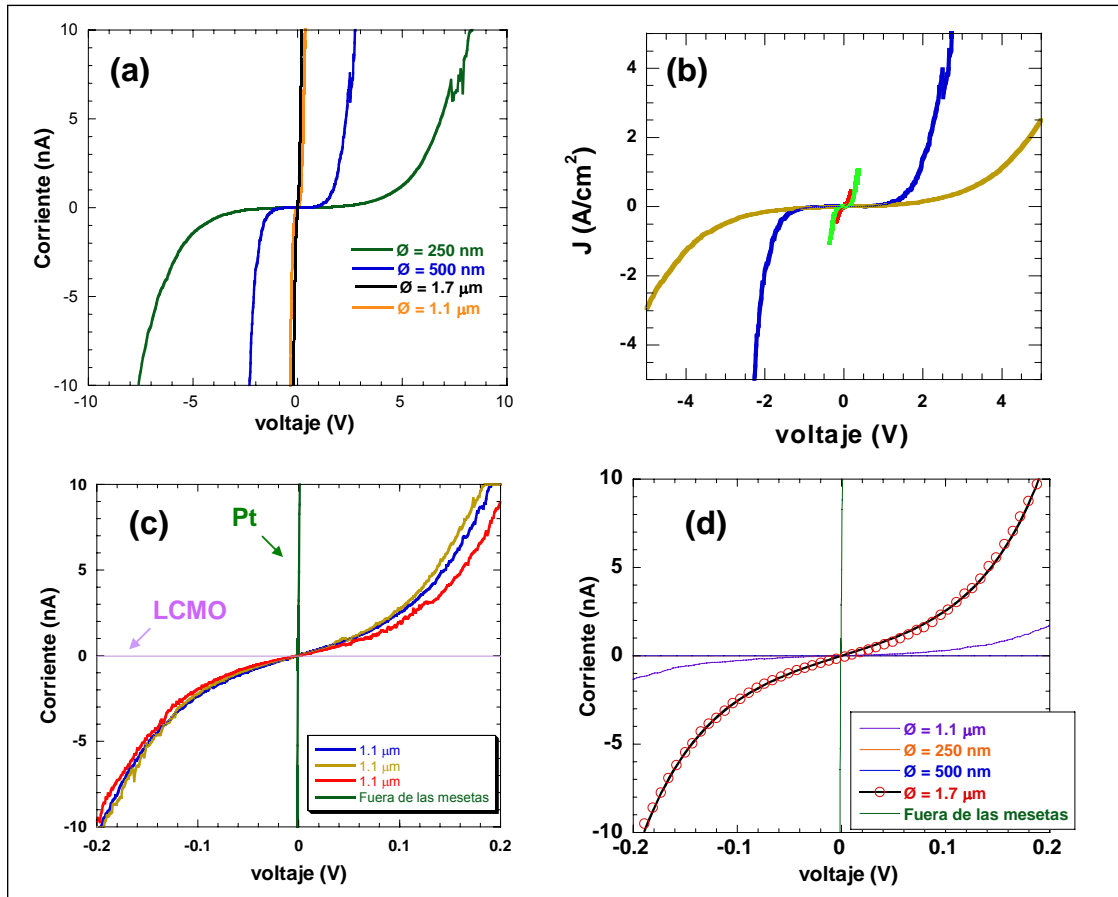


Fig. 6.7- (a) Curvas I/V en el rango extendido para la muestra LCMO/LAO de 80 nm para distinto diámetro de meseta. (b) Densidad de corriente para distintos tamaños de meseta (c) Medidas simultaneas para el mismo tamaño de meseta. (d) Medidas de I/V dentro y fuera de de las mesetas para la muestra sin recocer de 80 nm. La línea negra es el ajuste de Simmons para los datos experimentales representados con círculos rojos vacíos [21,17].

En la figura 6. 7 (c) también se muestra como la superficie del LCMO es completamente aislante y el platino continuo satura completamente el sistema experimental.

Como ya comentamos en diversas ocasiones, el origen de esta gran resistencia de contacto puede ser debida a la presencia de una superficie aislante que produce una barrera para el paso de corriente. Para el estudio de esta barrera aislante, se

analizaron las curvas de I(V) mediante el modelo de Simmons a voltajes intermedios [31,32,33,34] con el fin de estimar la energía (ϕ) y el grosor (s) de la barrera.

$$J = \left(\frac{e}{2\pi\hbar s^2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{2\phi_0 - eV}{2} \right) \exp \left[- (2m)^{1/2} \frac{4\pi s}{\hbar} \left(\frac{2\phi_0 - eV}{2} \right)^{1/2} \right] \\ - \left(\frac{2\phi_0 + eV}{2} \right) \exp \left[- (2m)^{1/2} \frac{4\pi s}{\hbar} \left(\frac{2\phi_0 + eV}{2} \right)^{1/2} \right] \end{array} \right\} \quad (6.1)$$

Donde e y m son la carga y masa del electrón respectivamente, \hbar la constante de Planck, s el grosor de la barrera, ϕ_0 la energía de la barrera y V el voltaje aplicado. Este ajuste corresponde al modelo más simple de barrera cuadrada.

La figura 6. 7 (d) muestra el ajuste de la expresión 6. 1 para una meseta de $1.7 \mu\text{m}^2$ del que pudimos extraer la energía de la barrera de $\phi_0=0.5 \text{ eV}$. Valores similares se han estimado para perovskitas aislantes como el STO [35]. De este ajuste también pudimos extraer el grosor de la barrera (s), resultando de 3.3 nm. Este valor esta en buen acuerdo con el valor de capa magnéticamente muerta estimado en el capítulo 4 si asumimos, como primera aproximación, que la mitad de la barrera se encuentra en la interfase con el sustrato y la otra mitad aparece en la superficie de la muestra (3 nm).

El mismo procedimiento fue llevado a cabo para la muestra de 80 nm de LCMO/LAO sometida a un tratamiento térmico a alta temperatura en presencia de aire (ver figura 6. 8). Las medidas I(V) realizadas sobre esta muestra no muestran comportamientos de conducción tipo túnel para ningún tamaño de meseta sino comportamientos tipo metálico (ver figura 6. 8) [19]. En este caso, la resistencia medida en el interior de las mesetas y sobre los anillos de manganita fue muy similar. Se midió una resistencia de contacto de entre 1 y 2 $\text{M}\Omega$ para el caso de las mesetas más pequeñas.

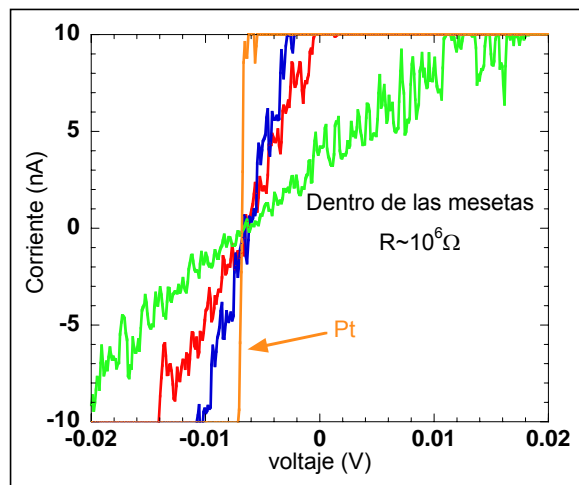


Fig. 6.8.- Curvas I/V LCMO/LAO de 80 nm recocida y para distinto diámetro de meseta.

Estos resultados indican la enorme reducción de la capa aislante de la superficie de la manganita con los tratamientos térmicos a alta temperatura en presencia de aire. Este resultado está totalmente de acuerdo con los que pudimos estudiar en el capítulo 4 en el que las propiedades magnéticas y de transporte se veían muy mejoradas con los tratamientos térmicos a alta temperatura, produciéndose una reducción de la capa magnéticamente muerta en un orden de magnitud.

Tal como se comentó anteriormente, en el caso de las capas de LCMO/ STO, la resolución del equipo de AFM no permitió determinar la capa muerta de la superficie de las manganitas crecidas sobre STO. Esto es esperable puesto que en el caso LCMO/ STO, la capa muerta magnéticamente es menor que para el caso del LCMO/ LAO. Sin embargo, fuimos capaces de observar por medidas directas (figura 6. 9) como las capas finas de LCMO/ STO mejoraban sus propiedades superficiales con los tratamientos térmicos ex - situ.

En la figura 6. 9 se muestran algunas medidas de corriente con sus mapas topográficos respectivos. En las medidas de I(V) de la figura 6. 9 podemos observar claramente como el recocido induce una menor resistencia de la superficie de las capas, es decir, en ambos casos, LCMO/ STO y LCMO/ LAO, las superficies de las capas aumentan su carácter metálico con los tratamientos térmicos a alta temperatura.

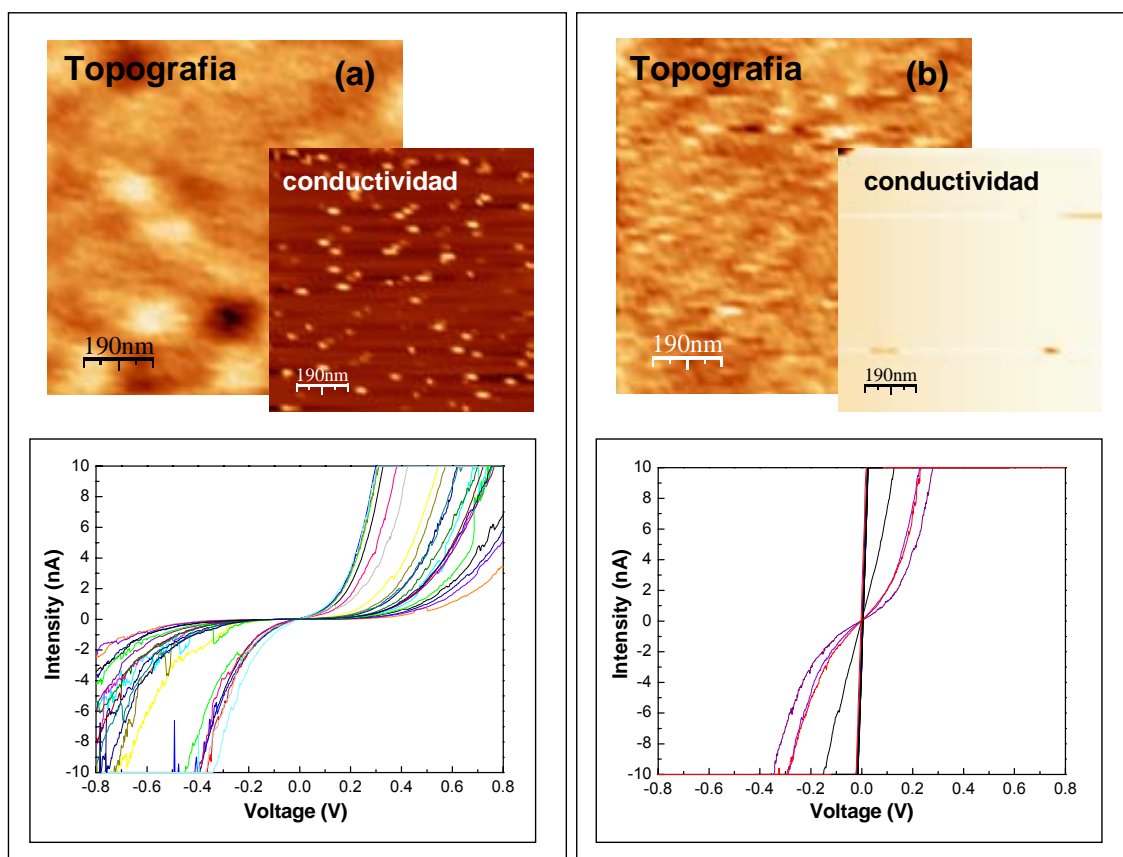


Fig. 6.9.- (a) Mapas de topografía y corriente para la muestra LCMO/ STO de 80 nm sin recocer y medidas de I/V. (b) Mapas de topografía y corriente para la muestra LCMO/ STO de 80 nm recocida y medidas de I/V.

6.5.- Formación de Mn²⁺; un proceso dependiente del tiempo

Para determinar cual es la posible causa de la naturaleza de esta capa no magnética de la superficie de las manganitas, analizamos la valencia del manganeso de la superficie del LCMO mediante medidas de absorción de rayos X por total electrón yield (XAS-TEY) [36] (ver A. 4).

Estas medidas se realizaron en base a una colaboración con el grupo del Prof. W. Gudat del sincrotrón BESSY de Berlín y fueron realizadas en la línea L del manganeso determinando así las transiciones bipolares 2p→3d.

En la figura 6. 10 mostramos las líneas L del manganeso medidas por TEY para las muestras vírgenes y tratadas a 1000 °C así como para el caso del material en forma masiva que se representa de modo comparativo. Los espectros fueron normalizados a 643.2 eV, valor en el que el material en forma masiva presenta su valor máximo [29].

El espectro de las muestras tratadas a alta temperatura, tanto en el caso del LCMO/STO como en el del LCMO/LAO (figura 6. 10 (b) y (a), respectivamente) son idénticos que el de el LCMO en forma másica. Esto indicaría que estas capas finas tienen la relación Mn³⁺/Mn⁴⁺ correspondiente a la composición estequiométrica 2/3:1/3 [29].

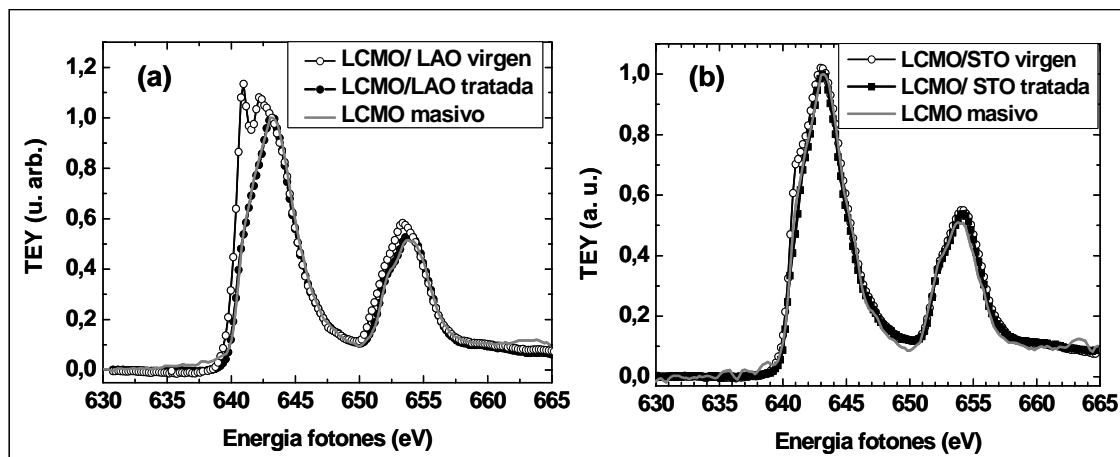


Fig. 6.10.- Espectros de la línea L del Mn medidos por XAS en modo TEY para las muestras vírgenes, recocidas y material en forma másica (a) LCMO/ LAO. (b) LCMO/STO [29].

En el caso de las muestras vírgenes, ya sean de LCMO/STO o LCMO/LAO, el espectro es distinto si lo comparamos su espectro con el del material en forma másica (figura 6. 10 (b) y (a) respectivamente). Aunque para el caso del LCMO/ LAO virgen el efecto es mucho más observable y evidente.

Con el fin de determinar cual es el origen de estas diferencias entre las muestras vírgenes y el material en forma masiva se sustrajo el espectro de la línea L de las muestras vírgenes de la del material en forma masiva. Para comparar se graficó conjuntamente el espectro teórico del ión Mn^{2+} ($Mn(3d^5)$) con una simetría tetraédrica y con una campo cristalino de 0.5 eV [37].

Tal como se muestra en la figura 6. 11, para la diferencia entre el espectro XAS de las muestras y el espectro teórico del ión Mn^{2+} existe muy buen acuerdo entre las posiciones relativas de los picos y su anchura. Esto nos indica una clara presencia de Mn^{2+} en las capas vírgenes, presencia que no aparece en las tratadas a alta temperatura. Dado que las medidas en modo Total Electrón Yield (ver A. 4. 1) son extremadamente sensibles a la superficie (4 nm de profundidad), podemos pensar que la alta resistencia superficial de las muestras vírgenes puede ser debida a la pérdida de estequiometría del $Mn^{3+/4+}$. En la figura 6. 11 se puede ver como este efecto es mucho mayor en capas finas de LCMO/ LAO que en las crecidas sobre STO. Esto concuerda en gran medida con la alta resistencia de las muestras vírgenes con respecto a las tratadas a alta temperatura (ver apartado 6. 4. 2) puesto las primeras presentan Mn^{2+} en su superficie que frustraría la conducción eléctrica.

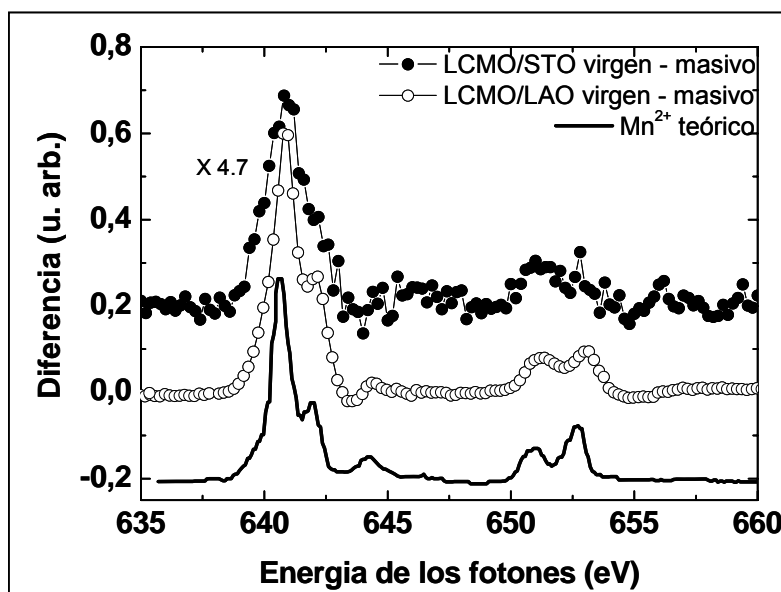


Fig. 6.11.- Diferencia entre los espectros de la capa sin recocer LCMO/LAO y el material en forma masiva y entre el espectro del LCMO/STO virgen y el material en forma masiva. La línea representa el espectro teórico del Mn^{2+} [29].

En otros trabajos sobre estas muestras [38,29] se ha demostrado como la presencia del Mn^{2+} es promovida por la exposición al aire y por la rugosidad superficial. Así, las muestras más rugosas, como es el caso del LCMO/ LAO, presentaran más Mn^{2+} que en su superficie que el LCMO/ STO. De la misma manera este aparición de Mn^{2+} se producirá más tempranamente para el caso de las muestras

rugosas. Esto explica el porque las capas sobre LAO son más resistivas que las de STO.

Ante la posibilidad de que esta capa no magnética pudiese estar relacionada con un efecto de degradación superficial de las capas por exposición a las condiciones medioambientales, se acometió un estudio en función del tiempo de exposición al aire de las capas finas. Para la realización de este estudio se prepararon diferentes muestras de dos sistemas, el LCMO/ LAO y el LCMO/ STO. Unas se sometieron a exposición al aire durante un tiempo variable y otras se mantuvieron en vacío hasta el momento de la realización de los correspondientes experimentos. Con estas medidas se puso de manifiesto como el contenido de Mn^{2+} crecía a medida que el tiempo de exposición con el aire aumentaba. Este resultado está en buen acuerdo con los efectos de envejecimientos superficial observados en el apartado 6. 1 [39,40,41,38,29].

6.6.- Conclusiones

Con medidas directas de AFM-CS se ha observado un envejecimiento de la superficie de las muestras de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Este envejecimiento se ha puesto de manifiesto mediante medidas sucesivas a distintos tiempos entre la preparación y medida de las muestras. En ellas se ha visto como la superficie de las capas finas evoluciona a aislante a medida que el tiempo entre el crecimiento de ésta y su medida se hace mayor.

Hemos puesto a punto un sistema experimental que nos ha permitido medir la resistencia de contacto con un AFM y a escala nanométrica. Este método experimental es independiente de la rugosidad de la muestra, la fuerza aplicada con la punta y de la calidad de ésta. Este método experimental ha sido fundamental para el estudio presentado en el capítulo 7. Podemos decir que este método puede ser de gran importancia para la implementación de dispositivos magnetoelectrónicos basados en óxidos.

Para las capas finas de LCMO crecidas sobre LAO hemos podido medir la resistencia de contacto con un metal noble observando comportamientos tipo túnel. Las curvas I/V para las muestras de LCMO/LAO se han podido ajustar al modelo de Simmons a voltajes intermedios lo que nos ha permitido calcular la energía y el grosor de la barrera aislante que aparece en la superficie. El grosor de la barrera se corresponde con la capa magnéticamente muerta calculada para estas capas finas.

Hemos visto como las muestras de LCMO/STO tienen una menor resistencia superficial que las capas crecidas sobre LAO. Esto se encuentra en buen acuerdo con la menor capa muerta magnéticamente que calculamos.

Hemos puesto de manifiesto como los tratamientos térmicos a alta temperatura en presencia de aire han provocado una mejora sustancial en el comportamiento superficial de las muestras. Las muestras tratadas presentan comportamientos más metálicos que las muestras vírgenes en buena consonancia con la reducción de un orden de magnitud de la capa magnéticamente muerta.

Por último hemos dado una posible explicación a la alta resistencia superficial de las capas finas de LCMO vírgenes. Por un lado hemos visto como el origen de la existencia de esta barrera aislante puede ser relacionado con la presencia de Mn^{2+} . Por otro lado hemos comentado que este contenido de Mn^{2+} aumenta a medida que el tiempo de exposición al aire de las muestras se hace mayor, lo que está en buen acuerdo si se compara con los resultados obtenidos del envejecimiento superficial de las muestras.

6.7.- Bibliografía

- [1] B. D. Schrag, A. Anguelouch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Y. Lu, P. L. Trouilloud, A. Gupta, R. A. Wanner, W. J. Gallagher, P. M. Rice, and S. S. P. Parkin, *Applied Physics Letters* **77**, 2373 (2000).
- [2] M. J. Calderon, L. Brey, and F. Guinea, *Physical Review B* **60**, 6698 (1999).
- [3] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Physical Review Letters* **81**, 1953 (1998).
- [4] J. Simon, T. Walther, W. Mader, J. Klein, D. Reisinger, L. Alff, and R. Gross, *Applied Physics Letters* **84**, 3882 (2004).
- [5] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon, and A. Fert, *Europhysics Letters* **39**, 545 (1997).
- [6] M. H. Jo, N. D. Mathur, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, *Applied Physics Letters* **77**, 3803 (2000).
- [7] M. H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, *Physical Review B* **61**, 14905 (2000).
- [8] Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, and V. P. Dravid, *Physical Review B* **54**, R8357 (1996).
- [9] V. Garcia, M. Bibes, A. Barthelemy, M. Bowen, E. Jacquet, J. P. Contour, and A. Fert, *Physical Review B* **69** (2004).
- [10] J. Choi, E. W. Walfried, S. H. Liou, and P. A. Dowben, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 2950 (1998).
- [11] J. W. Choi, J. D. Zhang, S. H. Liou, P. A. Dowben, and E. W. Plummer, *Physical Review B* **59**, 13453 (1999).
- [12] H. Dulli, P. A. Dowben, S. H. Liou, and E. W. Plummer, *Physical Review B* **62**, R14629 (2000).
- [13] H. Dulli, E. W. Plummer, P. A. Dowben, H. S. Choi, and S. H. Liou, *Applied Physics Letters* **77**, 570 (2000).
- [14] W. Zhang, X. R. Wang, and I. W. Boyd, *Applied Physics Letters* **73**, 2745 (1998).
- [15] M. Bibes, S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta, M. Wojcik, S. Nadolski, and E. Jedryka, *Physical Review B* **66** (2002).
- [16] R. B. Praus, B. Leibold, G. M. Gross, and H. U. Habermeier, *Applied Surface Science* **139**, 40 (1999).
- [17] L. Abad, B. Martinez, S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, and L. Balcells, *Advances in Science and Technology* **52**, 87 (2006).
- [18] S. Valencia, L. Balcells, B. Martinez, and J. Fontcuberta, *Journal of Applied Physics* **93**, 8059 (2003).

- [19] Z. Yao, L. Zhang, Y. Cui, C. Wang, and Z. Shen, *Solid State Communications* **139**, 465 (2006).
- [20] A. Ruotolo, A. Oropallo, F. M. Granozio, G. P. Pepe, P. Perna, and U. S. di Uccio, *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- [21] L. Abad, B. Martinez, and L. Balcells, *Applied Physics Letters* **87**, 212502 (2005).
- [22] H. Bea, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, K. Bouzehouane, E. Jacquet, S. Fusil, P. Paruch, M. Dawber, J. P. Contour, and A. Barthelemy, *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- [23] M. Bibes, M. Bowen, A. Barthelemy, A. Anane, K. Bouzehouane, C. Carretero, E. Jacquet, J. P. Contour, and O. Durand, *Applied Physics Letters* **82**, 3269 (2003).
- [24] K. Bouzehouane and et al., *nano Letters* **3**, 1599 (2003).
- [25] U. Luders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J. P. Contour, S. Fusil, J. F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, and A. Fert, *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- [26] www.nanoworld.com.
- [27] L. Abad, En preparacion (2007).
- [28] www.molecularimaging.com.
- [29] S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, L. Abad, L. Balcells, A. Cavallaro, B. Martinez, and F. J. Palomares, *Physical Review B* **73** (2006).
- [30] L. Mieville, D. Worledge, T. H. Geballe, R. Contreras, and K. Char, *Applied Physics Letters* **73**, 1736 (1998).
- [31] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **34**, 2581 (1963).
- [32] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **34**, 1793 (1963).
- [33] J. G. Simmons and G. J. Unterkofler, *Journal of Applied Physics* **34**, 1828 (1963).
- [34] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **34**, 238 (1963).
- [35] J. Z. Sun, L. KrusinElbaum, P. R. Duncombe, A. Gupta, and R. B. Laibowitz, *Applied Physics Letters* **70**, 1769 (1997).
- [36] W. Gudat and C. Kunz, *Physical Review Letters* **29**, 169 (1972).
- [37] G. Van der Laan and et al., *Journal Physics Condensed Matter* **4**, 4189 (1992).
- [38] S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, L. Abad, L. Balcells, B. Martinez, and V. Laukhin, *Applied Physics Letters* **89** (2006).
- [39] V. G. Prokhorov, G. G. Kaminsky, V. A. Komashko, Y. P. Lee, J. S. Park, and H. C. Ri, *Applied Physics Letters* **80**, 2707 (2002).
- [40] V. G. Prokhorov, Y. P. Lee, K. W. Kim, V. M. Ishchuk, and I. N. Chukanova, *Applied Physics Letters* **80**, 2353 (2002).

- [41] V. G. Prokhorov, V. A. Komashko, V. L. Svetchnikov, Y. P. Lee, and J. S. Park, *Physical Review B* **69** (2004).

Capítulo 7

ESTUDIO DE BARRERAS DE SrTiO₃ SOBRE CAPAS FINAS DE La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃

7.1.- Introducción.

7.2.- Caracterización de barreras de SrTiO₃

7.3.- Propiedades resistivas superficiales de las barrera de STO/ LCMO/ STO (001).

7.2.1.- Medidas directas.

7.2.2.- Medidas sobre mesetas de metal noble.

7.4.- Conclusiones

7.5.- Bibliografía

Capítulo 7

ESTUDIO DE BARRERAS DE SrTiO₃ SOBRE CAPAS FINAS DE La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃

7.1.- Introducción

La preparación y adecuada caracterización de las barreras aislantes es uno de los puntos más delicados en el proceso de fabricación de las uniones túnel magnéticas [1,2,3,3].

Los dos parámetros que caracterizan la conductancia de una barrera túnel son la energía de la barrera (ϕ) y su espesor (t). Así pues, el estudio de estos dos parámetros es fundamental para el diseño de las MTJ y su implementación en dispositivos magnetoelectrónicos [4,5,6,4,7].

Comúnmente, ϕ es determinada a partir del análisis de las curvas características corriente-voltaje (I (V)) de las uniones una vez éstas han sido crecidas y litografiadas con las técnicas habituales de fotolitografía y litografía por haz de electrones [4,8,9].

Algunas barreras propuestas para la fabricación de MTJ's basadas en óxidos magnéticos han sido el SrTiO₃ (STO) [10,11,8], el MgO [12,8] o el NdGaO₃ [13]. Estas barreras deben tener grosores típicos de 1 – 4 nm para un correcto funcionamiento de los dispositivos [14,4].

En este capítulo estudiaremos la preparación y caracterización de barreras de STO de grosor manométrico sobre capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO). El LCMO se creció sobre STO (001), es decir, en estado de tensión expansivo tal y como mostramos detalladamente en el capítulo 3. El estudio que presentaremos será pues sobre heteroestructuras del tipo STO/ LCMO/ STO (001), aunque también hemos realizado algún trabajo sobre STO/ LCMO/ LAO (001), es decir, con el óxido complejo crecido por compresión. Desgraciadamente, los resultados obtenidos para el sistema crecido sobre STO no se han podido reproducir sobre el sistema LAO, muy probablemente debido a la más alta rugosidad de las capas de LCMO crecidas sobre LAO (ver capítulo 3). Por esta razón, en este capítulo, presentaremos los resultados correspondientes a las heteroestructuras de STO/ LCMO/ STO (001).

7.2.- Caracterización de barreras de SrTiO_3

Las barreras de STO se crecieron in situ sobre capas finas de LCMO/ STO por pulverización catódica por radiofrecuencia según el protocolo descrito en el capítulo 3. Las barreras de STO crecen replicando completamente la morfología superficial de la capas de LCMO/ STO. A modo de ejemplo del crecimiento del STO sobre el LCMO/ STO, en la figura 7. 1 (a), se muestra una imagen de AFM en la que se observa como la morfología superficial del STO es muy similar a la del LCMO (por comparación ver las figuras 3. 20).

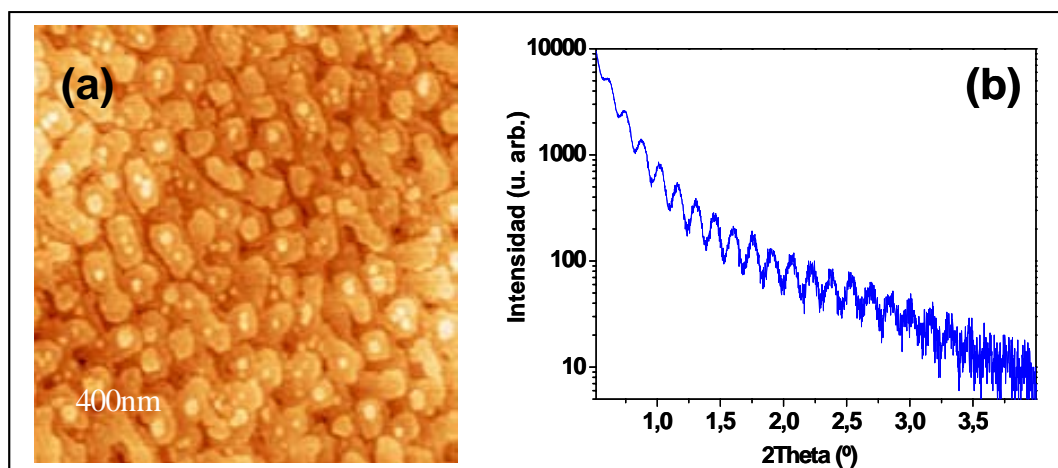


Figura 7.1 .- (a) Imagen de AFM de la bicapa STO (2 nm)/ LCMO (80 nm)/ STO (001). (b) Reflectometría de rayos X a bajo ángulo para una bicapa STO (3 nm)/ LCMO (52 nm)/ STO (001) y donde se observa la oscilación de la capa de LCMO modulada por la de la capa de STO.

Los parámetros de crecimiento de estas barreras de STO fueron exactamente los mismos que los de las capas de LCMO aunque el ritmo de crecimiento del STO es

algo inferior que en el caso del LCMO al ser un material completamente aislante; 0.16 nm/min en el caso del STO frente a los 0.2 nm/min en el caso del LCMO. La calibración del ritmo de crecimiento de estas capas ultra-delgadas de STO se realizó mediante la calibración por RXX de una muestra patrón de STO crecida sobre NdGaO₃.

En la figura 7. 1 (b) se muestra un ejemplo de la reflectometría para una bicapa de (3 nm)STO/(52 nm) LCMO/ STO donde se pueden observar dos oscilaciones, una modulada por la otra. El patrón de modulación de más distancia entre picos y valles corresponde a la capa de STO de 3 nm de grosor. Tal como puede observarse de esta figura, la determinación exacta de la anchura de la barrera de STO no es sencilla. Por ello se realizó con FIB una sección transversal de la heteroestructura para su estudio por microscopía electrónica de transmisión, pudiendo determinar así el grosor real y la calidad cristalográfica de las barreras de STO.

En las figuras 7. 2 (a y b) se muestran dos imágenes de microscopía electrónica de transmisión de una bicapa de STO/LCMO/STO de 4 nm nominales de barrera de STO, una de baja resolución y otra de alta resolución. Estas imágenes fueron realizadas por S. Estradé del departamento de ingeniería y electrónica de la universidad de Barcelona. De la imagen 7. 2 (b) podemos extraer el grosor exacto de la barrera, resultando ser de 3 nm. Tomaremos este valor como calibración para todas las barreras presentadas en este capítulo.

Por otro lado podemos decir de estas imágenes que el STO crece completamente epitaxial y con alta calidad cristalina sobre el LCMO y que la interfase entre el LCMO y el STO se observa claramente plana y coherente a grandes distancias.

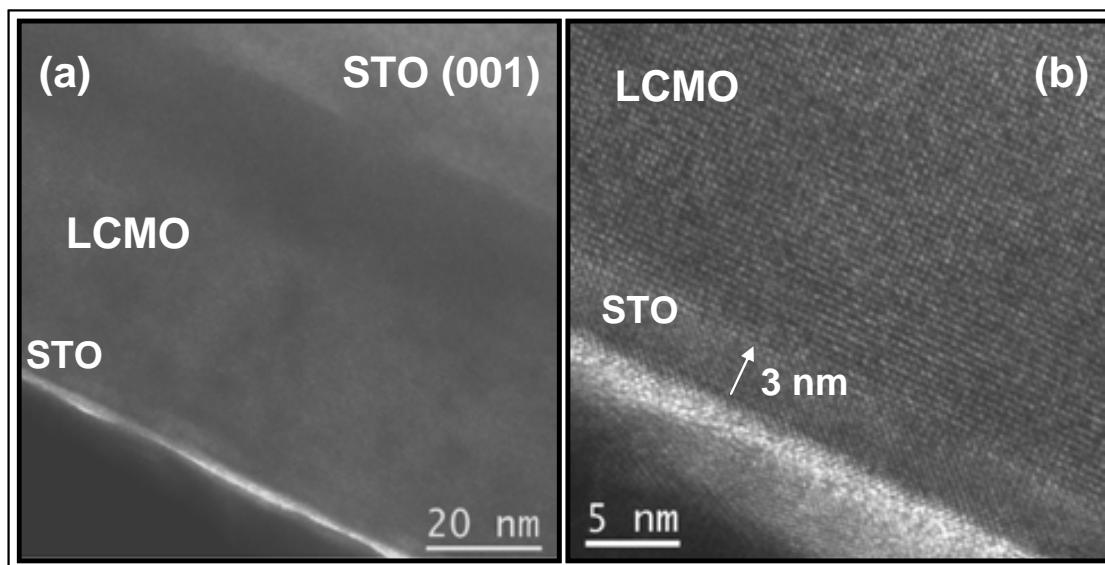


Figura 7.2. - (a) Imagen de TEM de baja resolución para la muestra de 4 nm nominales de STO (b) Imagen de TEM de alta resolución para la muestra de 4 nm nominales de barrera de STO [15].

7.3.- Propiedades resistivas superficiales de las barreras STO/ LCMO/ STO (001)

En este apartado se mostraran las propiedades eléctricas superficiales y la resistencia interfacial entre el Au/ STO/ LCMO crecido sobre STO (001). Para ello disponemos de distintas heteroestructuras de STO/ LCMO/ STO (001) en los que el electrodo inferior de manganita tiene un grosor de 65 nm y las barreras de 0.75, 1.5, 2.25 y 3 nm de grosor.

Este apartado esta subdividido en dos. En el primero de ellos se estudia, para barreras de STO/LCMO, la resistencia superficial y su evolución temporal, del mismo modo que se realizó en el capítulo 6. Estas medidas se realizan en contacto directo entre la punta del microscopio de fuerzas atómicas y la superficie de la muestra. En el segundo bloque se realiza el estudio de la resistencia de contacto entre la barrera y mesetas de metal noble, de forma similar al estudio que se llevó a cabo en el capítulo anterior. En este ultimo bloque también se determinaran los parámetros relevantes de las barreras (ϕ y t).

7.3.1.- Medidas directas. Evolución de la resistencia superficial con el tiempo.

Las medidas de la corriente túnel a través de la barrera de STO se han realizado con el montaje experimental descrito en el capítulo anterior (ver figura 6. 1 (a)) [16,17]. En todas las medidas presentadas en este capítulo la deflexión de la punta se ha establecido en 100 nm y por tanto la fuerza aplicada sobre las muestras es de aproximadamente 300 nN.

Las resistencias de las barreras se determinaron a partir del análisis de cada una de las distintas $I(V)$ realizadas sobre cada una de las muestra y en el régimen de bajo voltaje. Es importante hacer notar en este punto, tal como se hizo en el capítulo 6, que para cada una de las medidas se realizaron unas 8 - 10 curvas $I(V)$ en distintas zonas de la muestra. Esto se realizó con el fin de obtener una estadística aceptable de los resultados, puesto que las medidas directas se obtienen con una gran dispersión al ser realizadas directamente sobre el óxido complejo. Esta dispersión es debida a efectos puramente experimentales tales como el estado de la punta, la fuerza aplicada, la misma rugosidad de la muestra o la humedad relativa durante la medida [18].

De la misma manera que en el capítulo 6, el primer paso en esta caracterización eléctrica superficial fue medir la evolución temporal de la resistencia superficial de las capas finas con barrera de STO de 1 nm de grosor (ver inset figura 7. 3 (a)).

En la figura 7.3 (a) se muestran las curvas corriente-tensión para la muestra de 1 nm de barrera justo después de ser crecida. En estas medidas se puso de manifiesto como la superficie de las muestras no sufre un envejecimiento significativo a medida que el tiempo transcurrido desde su crecimiento a la medida se hace mayor, al contrario que sucedía en las capas vírgenes de LCMO (inset figura 7. 3 (a)). Por tanto podemos decir que la fina capa de STO crecida sobre el LCMO ha evitado el envejecimiento superficial, manteniendo la resistencia de la heteroestructura en un valor apreciablemente constante en el tiempo [19,20,21,22,23].

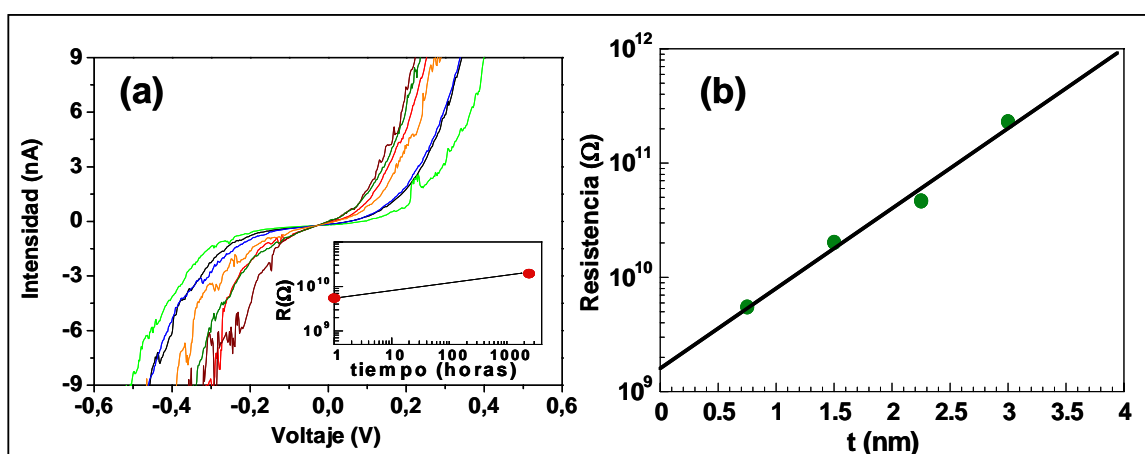


Figura 7.3 .- (a) Medidas de I/V consecutivas de la muestra de STO (0.8 nm)/LCMO/ STO y realizadas transcurrida una hora del crecimiento de la capa fina (Inset) Evolución con el tiempo de la resistencia superficial de las barreras de STO de 0.8 nm de grosor (b) Resistencia superficial en función del espesor de barrera [15].

En la figura 7.3 (b) mostramos la evolución de la resistencia superficial con el grosor de barrera. Se observa claramente como esta resistencia superficial va aumentando hasta dos ordenes de magnitud al pasar de una barrera de 0.75 nm a una de 3 nm de grosor. Es importante destacar que la evolución es exponencial, tal y como cabría esperar a priori teniendo en cuenta que la conducción es de tipo túnel [9, 10].

Debido a la alta dispersión de las curvas I(V) que se obtienen a partir de medidas directas y tal y como discutimos en el capítulo anterior, se optó por caracterizar estas barreras túnel mediante la técnica desarrollada en el punto 6. 4. 1. Para ello cada una de estas bicapas fueron patroneadas, realizando mesetas de oro sobre la superficie mediante la técnica de nanomáscara de sombra (*nanostencil*) (ver apartado 8. 4).

7.3.2.- Medidas sobre mesetas de metal noble.

Recordemos que este tipo de medidas se realizaron en contacto de la punta del AFM con mesetas de oro de distinto tamaño y nanofabricadas sobre la barrera (ver figura 6. 4). Por otro lado, y tal y como detallamos en el capítulo anterior, para que la medida de corriente - tensión realizada sea significativa, la resistencia debe ser mayor que $10^4 \Omega$ puesto que este es el límite de medida del equipo que garantiza que la respuesta sea debida únicamente al contacto entre el oro y la superficie del óxido complejo [24,25].

En la figura 7.4 se muestran algunas imágenes topográficas (izquierda) y de corriente (derecha) de las mesetas de oro nanofabricadas sobre la superficie del STO/ LCMO/ STO (001). Del mismo modo que en el capítulo anterior, una vez adquiridas las imágenes se posicionó la punta conductora del AFM sobre las distintas mesetas de Au y se realizaron las curvas de I(V) (CS-AFM) [15].

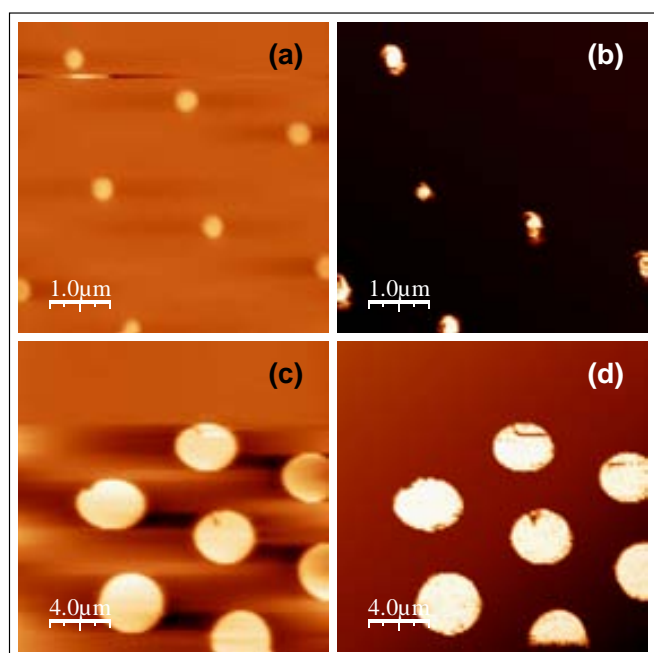


Figura 7.4 .- (a y c) Medidas de topografía con AFM de distintas mesetas de oro sobre STO (1 nm)/ LCMO/ STO (001). (b y c) Medidas en sensibilidad de corriente adquiridas simultáneamente a las de topografía a y c.

En la figura 7. 5 (a) podemos observar, para un mismo tamaño de meseta ($\Phi = 800 \text{ nm}$), las características I(V) en función del grosor de barrera aislante [26]. Las barreras finas tienen un comportamiento lineal mientras que las gruesas presentan un comportamiento típico de conducción por efecto túnel [7]. En la figura 7. 5 (b) mostramos, para una muestra de STO (0.75 nm)/ LCMO/ STO (001), las medidas sobre los diferentes diámetros de mesetas de oro escaladas con el tamaño. Es de destacar, al contrario que en el capítulo anterior, que las medidas corriente-voltaje

escalas con el tamaño de la meseta. Lo mismo ocurre para todas las bicapas estudiadas en este capítulo y nanopatroneadas mediante nanostencil. Este factor de escala, tal como cabría esperar, es lineal con respecto a la superficie de la meseta lo que indica la misma densidad de corriente para todos los tamaños de meseta (ver inset de figura 7. 5). Este resultado es indicativo de que este método de nanofabricación es mucho menos agresivo que el FIB a la hora de patronear estos óxidos complejos [27].

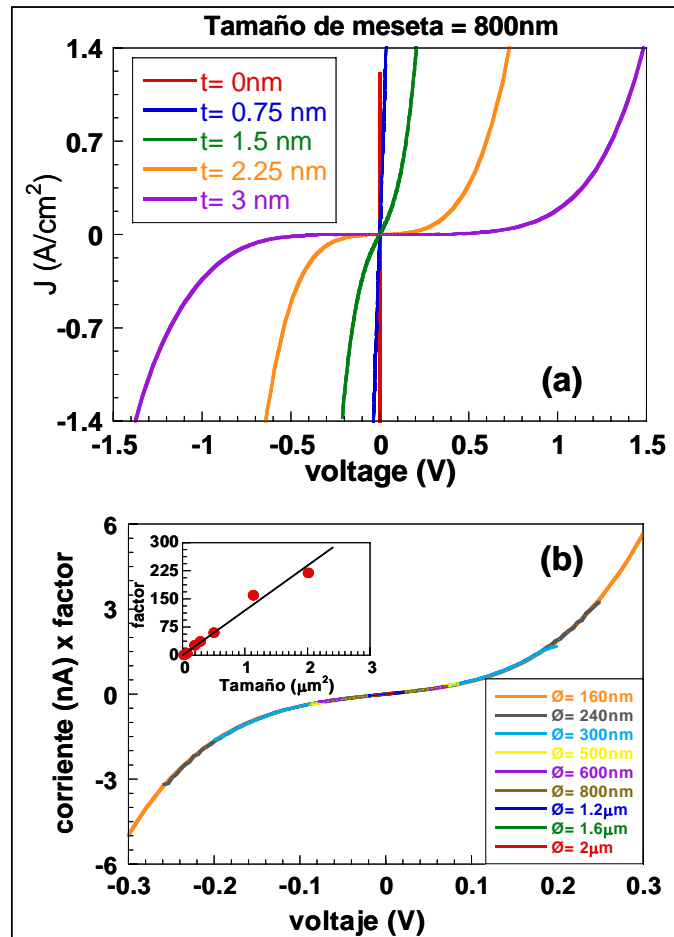


Figura 7.5 .- (a) Medidas de las distintas I/V para las distintas bicapas de STO/ LCMO/ STO para tamaño de meseta de 800 nm. (b) Medidas de I/V escaladas para distinto tamaño de meseta de oro sobre la muestra STO (1nm)/ LCMO/ STO (001) (Inset) Evolución del factor de escala de las I/V con el tamaño de la meseta [15].

A continuación trataremos de evaluar los parámetros importantes de caracterización de las barreras, ϕ (energía de la barrera) y el grosor real t de la barrera mediante los ajustes de Simmons a voltajes intermedios (formula 6. 1) para las muestras de STO/ LCMO/ STO (001) tal y como realizamos en el capítulo anterior [3, 15]. Para ello (ver 7. 6 (a)) escalamos las diferentes curvas corriente-tensión y extraemos una curva significativa para cada grosor de barrera. Esta curva será la que utilizemos en el ajuste del modelo de Simmons entre -0.2 y 0.2 V. Se realiza este proceso porque para el caso de las barreras más delgadas se tiene mayor resolución

con las mesetas más pequeñas, en cambio, para las barreras más gruesas, se tiene más resolución con las mesetas mayores.

En la figura 7.6 (b) mostramos uno de estos ajustes en el que se puede ver como la curva experimental sigue perfectamente el modelo de Simmons (figura 7.4 (a)) [7,28,29,30].

Si representamos los valores obtenidos para cada una de las muestras de distinto grosor de barrera obtenemos la figura 7.6 (b) donde se muestran, las barreras efectivas de cada una de estas bicapas y sus espesores.

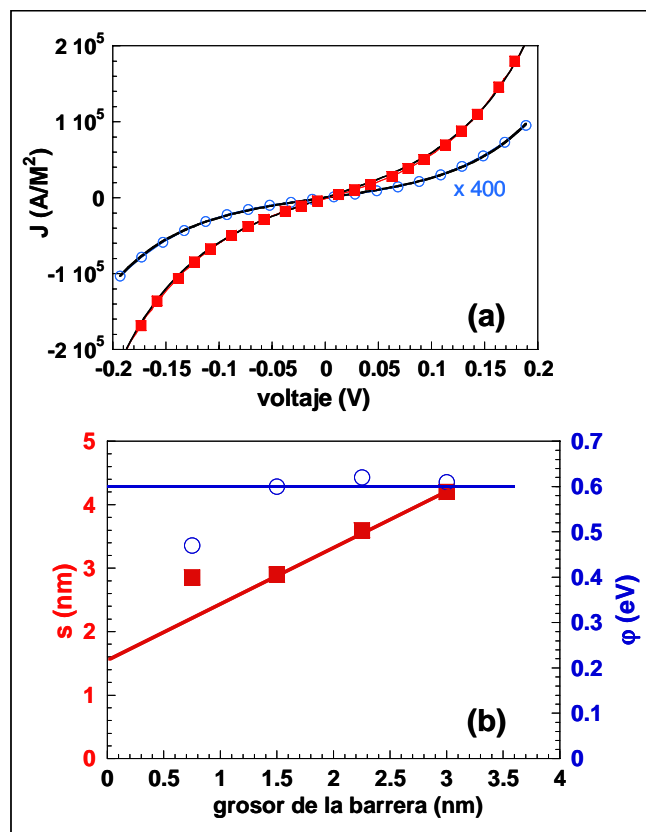


Figura 7.6.- (a) Ajuste de Simmons, (b) Valores de s y ϕ para cada una de las barreras presentadas en este capítulo y extraídas mediante la fórmula de Simmons a voltajes intermedios de las curvas 7.3 [15].

La barrera energética del STO es de 0.6 eV excepto para la barrera más fina en la que el ajuste de Simmons da un valor más pequeño (0.5 eV). El valor obtenido de esta barrera energética está en muy buen acuerdo con el que otros grupos reportaron [31,32,33,34]. Ajustando t para el ϕ calculado observamos un valor en las ordenadas distinto a cero (1.3 nm), indicativo de la existencia de una barrera extra en la interfase.

El comportamiento lineal de la barrera efectiva con la barrera nominal mostrado en la figura 7.6 (b) no es estrictamente respetado para todos los grosores de barrera de STO. En particular para la barrera de 0.75 nm de grosor el valor de t es inferior al que se esperaría para $\phi = 0.6$ eV [15].

7.4.- Conclusiones

En este capítulo hemos crecido heteroestructuras epitaxiales STO/ LCMO/ STO (001) de alta calidad cristalina y de grosor de 80 nm de electrodo inferior y barreras 0.75, 1.5, 2.25 y 3 nm de grosor.

Hemos puesto de manifiesto con medidas directas de CS-AFM como la superficie de las heteroestructuras de STO/ LCMO/ STO (001) no se ve envejecida con el tiempo y por tanto el STO protege el deterioro detectado en el LCMO y mostrado en el capítulo seis.

Mediante el método de litografía por nanomáscara de sombra hemos conseguido que la resistencia de contacto sobre mesetas de metal noble de distinto diámetro escale con el tamaño de la meseta, al contrario que nos sucedió con el método de litografía por iones focalizados.

Finalmente y a partir del análisis de Simmons a voltajes intermedios hemos conseguido extraer los valores característicos de las barreras de STO, en particular de la barrera energética, ϕ , resultando un valor de 0.6 eV, en muy buen acuerdo con los valores reportados por otros grupos pero es especialmente significativa la presencia de una capa eléctricamente muerta en la interfase entre el STO y el LCMO de 1.3 nm de grosor.

7.5.- Bibliografía

- [1] J. Mathon and A. Umerski, *Physical Review B* **60**, 1117 (1999).
- [2] J. S. Moodera and P. Leclair, *Nature Materials* **2**, 707 (2003).
- [3] A. Ruotolo, A. Oropallo, F. M. Granozio, G. P. Pepe, P. Perna, and U. S. di Uccio, *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- [4] J. F. Bobo, L. Gabillet, and M. Bibes, *Journal of Physics-Condensed Matter* **16**, S471 (2004).
- [5] M. H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, *Physical Review B* **61**, 14905 (2000).
- [6] M. Julliere, *Physics Letters A* **54**, 225 (1975).
- [7] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **34**, 2581 (1963).
- [8] M. H. Jo, N. D. Mathur, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, *Applied Physics Letters* **77**, 3803 (2000).
- [9] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Physical Review Letters* **74**, 3273 (1995).
- [10] A. M. Haghiri-Gosnet and J. P. Renard, *Journal of Physics D-Applied Physics* **36**, R127 (2003).
- [11] G. Herranz, B. Martinez, J. Fontcuberta, F. Sanchez, M. V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, and M. Varela, *Journal of Applied Physics* **93**, 8035 (2003).
- [12] M. Bibes, M. Bowen, A. Barthelemy, A. Anane, K. Bouzehouane, C. Carretero, E. Jacquet, J. P. Contour, and O. Durand, *Applied Physics Letters* **82**, 3269 (2003).
- [13] D. Ozkaya, A. K. Petford-Long, M. H. Jo, and M. G. Blamire, *Journal of Applied Physics* **89**, 6757 (2001).
- [14] L. M. B. Alldredge and Y. Suzuki, *Applied Physics Letters* **85**, 437 (2004).
- [15] L. Abad, En preparacion (2007).
- [16] H. Bea, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, K. Bouzehouane, E. Jacquet, S. Fusil, P. Paruch, M. Dawber, J. P. Contour, and A. Barthelemy, *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- [17] U. Luders, M. Bibes, K. Bouzehouane, E. Jacquet, J. P. Contour, S. Fusil, J. F. Bobo, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, and A. Fert, *Applied Physics Letters* **88** (2006).
- [18] K. Bouzehouane and et al., *nano Letters* **3**, 1599 (2003).
- [19] V. G. Prokhorov, G. G. Kaminsky, V. A. Komashko, Y. P. Lee, J. S. Park, and H. C. Ri, *Applied Physics Letters* **80**, 2707 (2002).

- [20] V. G. Prokhorov, Y. P. Lee, K. W. Kim, V. M. Ishchuk, and I. N. Chukanova, *Applied Physics Letters* **80**, 2353 (2002).
- [21] V. G. Prokhorov, V. A. Komashko, V. L. Svetchnikov, Y. P. Lee, and J. S. Park, *Physical Review B* **69** (2004).
- [22] S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, L. Abad, L. Balcells, B. Martinez, and V. Laukhin, *Applied Physics Letters* **89** (2006).
- [23] S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, L. Abad, L. Balcells, A. Cavallaro, B. Martinez, and F. J. Palomares, *Physical Review B* **73** (2006).
- [24] L. Abad, B. Martinez, and L. Balcells, *Applied Physics Letters* **87**, **212502** (2005).
- [25] L. Abad, B. Martinez, S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, and L. Balcells, *Advances in Science and Technology* **52**, 87 (2006).
- [26] Z. Yao, L. Zhang, Y. Cui, C. Wang, and Z. Shen, *Solid State Communications* **139**, 465 (2006).
- [27] A. F. Fernandez, *Comunicacion privada* (2007).
- [28] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **34**, 1793 (1963).
- [29] J. G. Simmons and G. J. Unterkofer, *Journal of Applied Physics* **34**, 1828 (1963).
- [30] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **34**, 238 (1963).
- [31] J. M. De Teresa, A. Barthelemy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor, *Science* **286**, 507 (1999).
- [32] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhekel, J. Kirschner, R. Urban, T. L. Monchesky, A. Enders, J. F. Cochran, and B. Heinrich, *Physical Review B* **6413** (2001).
- [33] J. Z. Sun, L. KrusinElbaum, P. R. Duncombe, A. Gupta, and R. B. Laibowitz, *Applied Physics Letters* **70**, 1769 (1997).
- [34] M. Viret, M. Drouet, J. Nassar, J. P. Contour, C. Fermon, and A. Fert, *Europhysics Letters* **39**, 545 (1997).

Capítulo 8

TÉCNICAS DE LITOGRAFIA EN CAPAS FINAS DE OXIDOS COMPLEJOS

8.1.- Introducción

8.2.- Litografía por haz de electrones focalizados

8.3.- Litografía por haz de electrones

8.3.1.- Grabado y limpieza del Polimetil-metacrilato

8.3.1.1.- Grabado por vía química

8.3.1.2.- Grabado por vía física

8.3.2.- Método por lift-off.

8.4.- Litografía por nanostencil o por máscara de sombra nanométrica.

8.4.1.- Definición de la membrana por haz de electrones focalizados.

8.4.2.- Conseguir íntimo contacto entre la membrana y la muestra.

8.4.3.- Evaporación del metal noble.

8.5.- Definición de puentes de magnetorresistencia anisotrópica

8.5.1.- Primer nivel. Macrocontactos de metal

8.5.2.- Segundo nivel. Puentes de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

8.5.3.- Medidas de transporte

8.6.- Conclusiones

8.7.- Bibliografía

Capítulo 8

TÉCNICAS DE LITOGRAFIA EN CAPAS FINAS DE OXIDOS COMPLEJOS

8.1.- Introducción

En los dos capítulos anteriores se mostraron resultados de resistencia superficial y de contacto en capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) y SrTiO_3 (STO)/ $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO). Como se comentó en estos capítulos las medidas fueron realizadas, generalmente, utilizando como electrodo, mesetas de metal noble nanofabricadas sobre las distintas heteroestructuras.

En este capítulo mostraremos las diferentes técnicas utilizadas para la fabricación de estas mesetas de metal noble comentando las ventajas e inconvenientes de unas técnicas con respecto a las otras y los problemas de nanofabricación hallados en el transcurso de este trabajo.

Existen diversas rutas de nanofabricación conocidas y dominadas hoy en día para el caso de la electrónica convencional basada en la tecnología del Si [1]. Entre otras muchas se sitúan la litografía electrónica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), la litografía por haz de iones focalizados (FIB: Focused ion beam), el nanostencil o la litografía por rayos X. Por otro lado están también bien optimizados los procesos de grabado de materiales, ya sea por vía química o física.

Estas técnicas son ampliamente utilizadas en la industria y en la investigación basada en la tecnología del Silicio con resultados muy satisfactorios y ampliamente extendidos aunque si se intentan implementar estas técnicas en la nanofabricación

sobre las superficies de óxidos complejos sucede que los problemas a afrontar son de amplia variedad debido a la poca experiencia que existe en este ámbito [2,3,4,5].

La obtención de superficies nanométricamente limpias es una de las claves de este capítulo pues cualquier impureza quedaría alojada en la punta conductora de nuestro sistema experimental de medida de microscopia de fuerzas atómicas (AFM) frustrando la obtención de medidas experimentales. A modo de ejemplo, uno de los problemas a afrontar y tal como explicaremos en detalle en este capítulo, fue la limpieza de los residuos después de la litografía, uno de los principales retos a los que nos enfrentamos.

En este capítulo abordaremos, de forma más o menos cronológica en el tiempo, las distintas técnicas de nanofabricación utilizadas para la definición de mesetas de metal noble sobre manganita: Litografía por haz de iones focalizados (FIB), litografía por haz de electrones (EBL: electron beam lithography) y nanostencil o litografía por máscara de sombra nanométrica.

8.2.- Litografía por haz de iones focalizados.

La primera técnica experimental que se llevó a cabo para la realización de mesetas de metal noble sobre la superficie del $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ fue la litografía por haz de iones focalizados, debido, en gran parte, a su simplicidad a la hora de realizar grabados de metales o de superficies aislantes.

El equipo utilizado fue un FIB Strata DB235 (ver A. 6. 2 y figura A. 23) de la compañía FEI de la plataforma de nanotecnología del parque científico de Barcelona (PCB-UB) en régimen de utilización por asistencia de un técnico cualificado [6].

Para abordar el proceso de fabricación de las mesetas se debe calibrar el ritmo de grabado del metal noble y de la manganita, con el equipo FIB a las mismas condiciones en las que se realizaran los patrones, es decir, a la misma tensión e intensidad de iones de Galio. Esta calibración se realiza individualmente para cada muestra a patronear y se lleva a cabo a partir de la detección de los electrones secundarios debido a que éstos dependen del material que está siendo grabado. De la misma forma, una vez grabado el material, se procederá a la observación de la profundidad de grabado con el SEM. Un ejemplo en el que este tiempo de ataque no fue optimizado previamente al grabado se muestra en la figura 8. 1, en la que el grabado llegó hasta el sustrato sobre el que se había crecido la manganita, observándose en la figura como un cambio de contraste en el interior de los anillos patroneados.

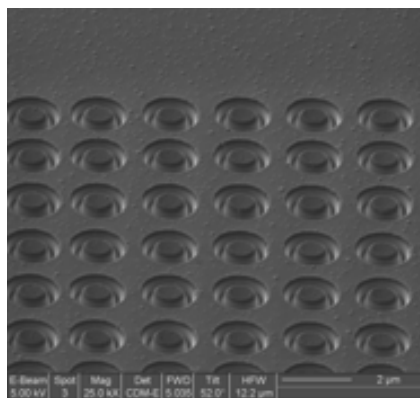


Figura 8.1.- Muestra en el que el tiempo de grabado con iones de Ga fue superior al necesario para grabar únicamente el oro sobre la manganita. El suave cambio de contraste en los anillos de ataque corresponde a la interfase entre el LCMO y el STO.

El proceso llevado a cabo para la obtención de las mesetas de metal sobre la superficie de la manganita fue el que se esquematiza en los pasos siguientes y en el figura posterior (figura 8. 2):

- (i) Crecimiento de la capa fina de manganita.
- (ii) Crecimiento de la capa de Pt por evaporación por electrones (ex-situ) (LCP-UAB) o de Au por pulverización catódica por radio-frecuencia (in-situ) (ICMAB) sobre el LCMO:
- (iii) Diseño de los motivos a realizar.
- (iv) Calibración en el FIB del ritmo de grabado del metal noble.
- (v) Grabado de los anillos que definirán las mesetas de metal noble sobre la capa fina de manganita (ver figura 8. 3).

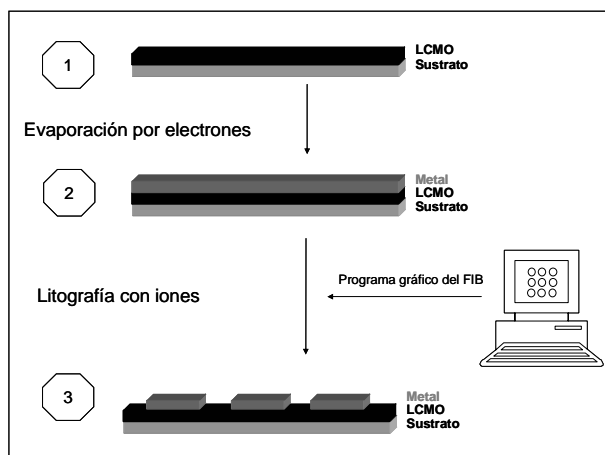


Figura 8.2.- Esquema de la litografía por Focused Ion Beam utilizada para la definición de mesetas de metal sobre la superficie del LCMO.

Los resultados obtenidos con este equipo a $I = 10 \text{ pA}$ corresponden a conjuntos de mesetas idénticas de metal noble (platino) desconectadas eléctricamente del metal noble continuo.

En la figura 8.3 (izquierda) se muestran las imágenes realizadas a 52° de inclinación de la muestra en el microscopio electrónico de barrido integrado al FIB (in situ). Se observa como el contraste de la imagen cambia; los círculos oscuros pertenecen a la superficie del LCMO y el resto de contraste grisáceo, corresponde a la superficie del platino. Tal como se vio en los capítulos anteriores, mediante las medidas de microscopia de fuerzas atómicas en modo corriente, estas mesetas se encuentran aisladas eléctricamente del platino continuo. Las imágenes de la figura 8.3 (derecha) fueron tomadas con el microscopio de fuerzas atómicas en el que se realizaron las medidas de transporte (ver capítulos 6 y 7). Hacer notar que el diámetro mínimo de círculo obtenido fue de 250 nm.

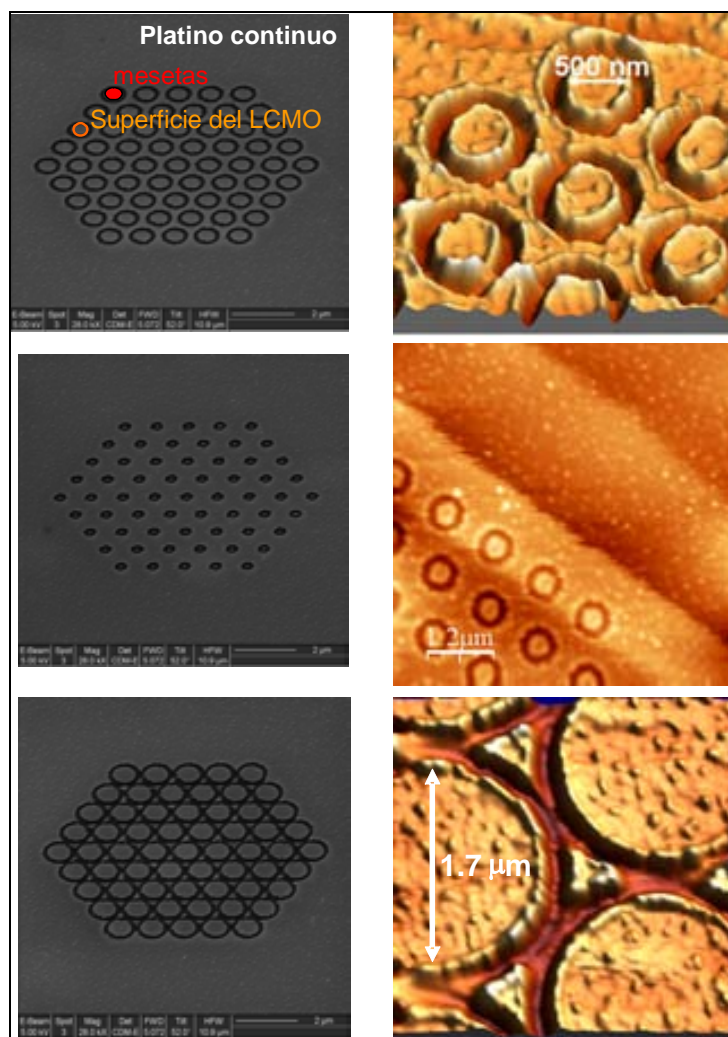


Figura 8.3.- (Izquierda) Imágenes de microscopia electrónica de barrido de los motivos realizados por FIB sobre la superficie de (80 nm) LCMO/ LAO (001). **(Derecha)** Imágenes de Microscopia de fuerzas atómicas de las mesetas correspondientes a las imágenes de la izquierda [7].

Esta técnica de nanofabricación que usamos para la definición de estas mesetas de metal noble tiene ciertas limitaciones. Entre ellas, que se deben realizar conjuntos

de motivos de pequeña dimensionalidad, puesto que si se intentan grabar conjuntos muy grandes, el tiempo de exposición al haz de iones se llega a hacer inviable. Esto nos dificultó en gran medida, la localización posterior de los motivos con el AFM puesto que en un primer momento, nuestro sistema experimental (figura 6. 3) no disponía de posicionadores micrométricos con los que desplazar el campo de medida.

Por otro lado, el inconveniente principal que encontramos a esta técnica es la falta de estudios previos en litografía en óxidos complejos como el LCMO. Damos cuenta, por tanto, de la posibilidad de una posible implantación de iones de Galio en la superficie de la manganita durante el grabado que podría modificar las propiedades de transporte eléctrico de su superficie (ver capítulo 6).

Principalmente por esta segunda razón, nos dispusimos a abordar el problema con otra técnica de fabricación menos abrasiva con la capa fina de LCMO tal como la litografía por haz de electrones, con la que no hay, en ninguno de los casos implantación iónica y, por el contrario, es una técnica capaz de realizar gran cantidad de motivos en tiempos del orden de minutos.

8.3.- Litografía por haz de electrones

Con la intención de realizar las mesetas de metal noble sobre las capas finas de LCMO con un método menos abrasivo para estos óxidos, se decidió realizar el grabado por litografía por haz de electrones. Esta técnica al contrario del FIB nos permitirá realizar extensiones mayores de motivos, factor que nos facilitara la tarea de hallar los motivos con el microscopio AFM [8]; en este caso el tamaño fue de un orden de magnitud mayor a los motivos realizados por FIB (unas $100 \times 100 \mu\text{m}^2$).

El equipo utilizado en régimen de autoservicio fue el microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-840 de los servicios científico-técnicos de la universidad de Barcelona (SCT-UB) (figura A. 24) [9]. En este microscopio electrónico de barrido se utilizan electrones tanto para la observación de estructuras como para realizar grabados sobre resinas poliméricas.

Los parámetros usados para la litografía fueron 20 kV de tensión aplicada, 11- 12 mm de distancia entre la muestra y la fuente del haz de electrones y 1 pA de intensidad de electrones. El programa gráfico sobre el que diseñamos los motivos y se litografiaron fue el Elphy Plus 3.00, también acoplado al SEM.

Podemos encontrar un gran número de resinas comerciales para su uso en litografía con haz de electrones. El principio físico-químico que gobierna la litografía electrónica es que el bombardeo de electrones sobre un polímero (en litografía

llamado resina positiva) produce la rotura de alguno de sus enlaces químicos, convirtiendo, el polímero atacado, en soluble mediante disolventes orgánicos [1].

Existen consideraciones importantes que hacen a unos polímeros más aptos que otros como la sensibilidad, la resolución o la resistencia a posteriores ataques químicos o físicos. La mayoría de estas consideraciones están relacionadas con el grosor que este polímero-resina puede alcanzar al ser centrifugado sobre la muestra . En nuestro caso los polímeros utilizados fueron el PMMA A7 o PMMA A2 de la familia del PMMA, difiriendo principalmente en su viscosidad y, por tanto, en su resolución.

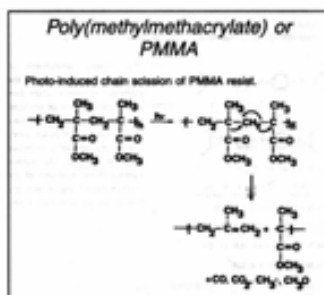


Figura 8.4.- Polymethylmethacrylat) o PMMA usado para la litografía electrónica [1].

El proceso llevado a cabo para la fabricación de las mesetas siguió los pasos siguientes tal como se muestra representado en el esquema posterior y la figura 8.6:

- (i) Crecimiento de la capa fina de manganita.
- (ii) Crecimiento de la capa fina de metal noble (Au) por pulverización catódica por radio-frecuencia (in-situ).
- (iii) Centrifugado de la resina PMMA en la sala blanca de la Universidad Autónoma de Barcelona.

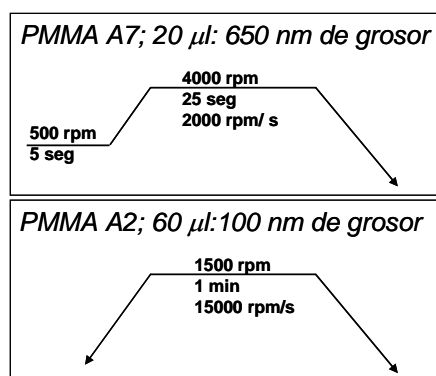


Figura 8.5.- (Izquierda) Esquemas donde se muestran los parámetros de centrifugado para las resinas PMMA A7 y PMMA A2 usadas en este trabajo. (Derecha) Fotografía del centrifugador (o spinner) usado para el depósito de la resina sobre las muestras.

- (iv) Curado de la resina; 170°C durante 30 min para la resina PMMA A7 o 180°C durante 30 min para la resina PMMA A2.
- (v) Grabado de la resina con litografía electrónica.

- (vi) Revelado con MIBK (1:3) durante 1 minuto.
- (vii) Grabado químico o físico (RIE) del metal noble (ver apartado 9.2.1.).
- (viii) Limpieza de la resina (ver apartado 9.2.1.)

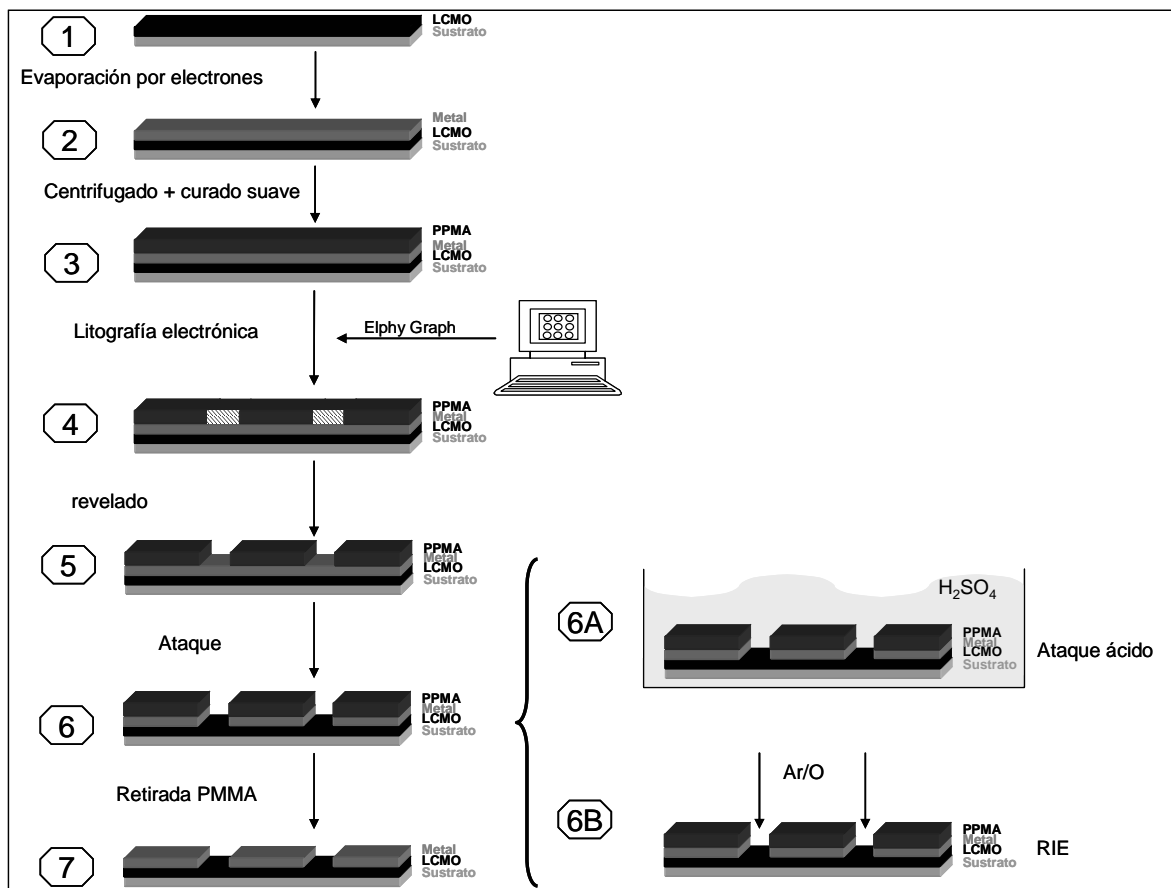


Figura 8.6.- Esquema de la litografía electrónica utilizada para la definición de mesetas de metal sobre la superficie del LCMO.

El grosor de PMMA A7 y A2 resultantes de la centrifugación detallada en el apartado (iii) fueron de 650 nm y 100 nm, respectivamente y extraídos mediante la medida en el perfilómetro NPX 200 de la casa comercial Nanopics y que dispone el ICMAB.

Anteriormente a la realización del grabado de la resina es importante realizar una prueba de dosis sobre la muestra PMMA/ Au/ LCMO/ STO con el fin de decidir la dosis más correcta para realizar la litografía. Esta prueba de dosis se realizó con un barrido entre 150 – 2000 $\mu C/cm^2$, siendo la óptima de alrededor de 250 $\mu C/cm^2$.

Con este método de nanofabricación obtuvimos mesetas de diámetro inferior a los 400 nm, pero existió un problema subyacente a la litografía electrónica. El problema llegó a la hora de eliminar los residuos de resina PMMA una vez realizado el grabado del metal noble. En los apartados siguientes haremos hincapié en las distintas

rutas ensayadas para el grabado del metal noble y la posterior limpieza de la resina PPMA utilizada como máscara.

8.3.1.- Grabado y limpieza del Polimetil-metacrilato (PMMA)

Existen distintos tipos de grabado para el oro. Nosotros ensayamos dos de los posibles: uno de ellos es el grabado químico y otro es el grabado físico (en nuestro caso RIE: Reacting ion etching) con plasma de argón y/o oxígeno. En este punto fue donde encontramos las dificultades más insalvables tal como mostraremos a continuación. Se realizaron varias decenas de ensayos con el fin de obtener las mesetas nanométricamente limpias y aptas para ser medidas en el AFM. Todo ello sin alcanzar los resultados esperados.

8.3.1.1.- Grabado por vía química

El grabado por vía química, rápidamente fue desestimado debido a que no conseguimos buen mojado entre la solución de grabado del metal noble y las hendiduras en el PMMA.

Las disoluciones con las que se ensayaron los grabados del oro fueron las siguientes:

1.- 10 ml de H₂O a los que se añadió 0.25 gr de Yodo metálico (I) y 1 g de ioduro potásico (KI).

2.- 10 ml de etanol a los que se añadió 0.25 gr de Yodo metálico (I) y 1 g de ioduro potásico (KI). Se utilizó etanol como disolvente con el fin disminuir la viscosidad de la disolución de grabado y así mejorar el mojado entre la disolución y la superficie de la capa fina, lo que favorecería el grabado del oro.

3.- 10 ml de H₂O a los que se añadió 0.25 gr de Yodo metálico (99.9%) y 1 g de ioduro potásico (99 %) introduciendo también en la disolución resultante 1 ml de glicerol (99%) para tratar de mejorar, aún más que en el caso 2, el mojado entre la disolución y la muestra.

Todos estos productos químicos fueron suministrados por Aldrich.

Los resultados de grabado del oro obtenidos mediante estos tres tipos de vía química no permitieron alcanzar resultados satisfactorios en ninguno de los casos, de la misma manera que reportaron W. Eidelloth et al. en el 1991 [10,11]. Por tanto, podríamos decir que este tipo de grabado químico (tanto en nuestro caso como en ref. [10,11]) no permite alcanzar distancias laterales inferiores a 2 μm .

8.3.1.2.- Grabado por vía física

Se optó pues por la vía del grabado físico con el RIE. El equipo utilizado para todos los grabados físicos de este trabajo se muestra fotografiado en la figura A. 25.

El primer paso para realizar los grabados del PMMA y del oro, fue el calibrado del ritmo de ataque con este equipo RIE a distintas potencias del generador de plasma de radiofrecuencia (RF) y mediante distintos gases de grabado. La presión y temperatura para todos los grabados presentados en este apartado fueron constantes y de valores 0.05 torr y 8 °C.

A modo de ejemplo mostramos algunas de las calibraciones que realizamos sobre PMMA/ Si y Au/ Si. Los grosores de grabado se midieron con la ayuda de un perfilómetro del ICMAB.

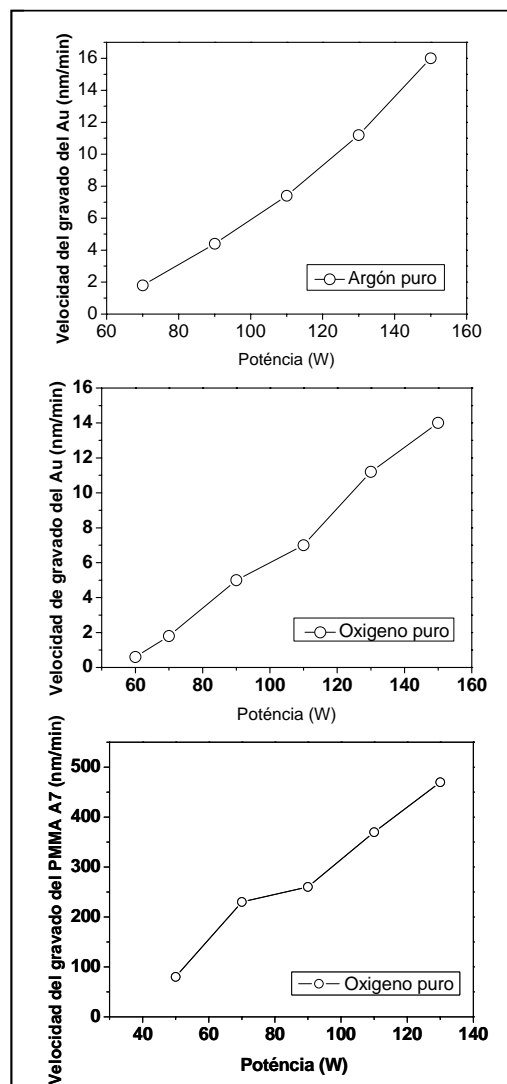


Figura 8.7.- (De arriba a abajo) Gráficos de velocidad de grabado de Au respecto a la potencia del plasma de Argón, velocidad de grabado de Au respecto a la potencia del plasma de oxígeno y velocidad de grabado de PMMA respecto a la potencia del plasma de oxígeno.

El ritmo de grabado de la resina PMMA en argón puro a 150 W de potencia se estimó mediante sucesivos grabados a distintos tiempos, determinándolo en 95 nm/min;. Este ritmo de grabado es demasiado alto y agresivo para el PMMA, resultando superficies con residuos de PMMA calcinados imposibles de eliminar con disolventes orgánicos o con plasma de oxígeno.

Debido a que los residuos obtenidos correspondían a resina PMMA calcinada, se trató de realizar el grabado con Ar/ O con el fin de atacar la resina PMMA con el oxígeno y el oro con el argón de forma simultánea y así no calcinar el polímero que actúa como máscara del ataque físico. Para ello se determinó el ritmo de grabado del oro y el PMMA a distintas mezclas de Ar/ O a potencia RF de 150 W en todos los casos. En el caso de 21%Ar/ 1%O se obtuvo un ritmo de grabado para el oro y el PMMA de 15 y 150 nm/ min, respectivamente. En el caso de 20%Ar/ 2%O se obtuvo un ritmo de grabado para el oro y el PMMA de 13 y 320 nm/ min, respectivamente.

Por la relación entre el ritmo de grabado del oro y el PMMA se optó por el grabado a 21%Ar/1%O ya que con la proporción 20%Ar/2%O atacaríamos la totalidad de la capa de PMMA antes de haber atacado un grosor suficiente de oro que nos garantizase el aislamiento eléctrico entre las mesetas.

Las imágenes siguientes (figura 8. 8, 8. 9 y 8. 10) corresponden a los resultados obtenidos a partir distintos grabados en 20%Ar/ 1%O y posteriores tratamientos de limpieza de la resina PPMA utilizada como máscara para los grabados del metal noble.

(i) Grabado con 20%Ar/ 1%O y posterior limpieza a 50 W de potencia en oxígeno puro.

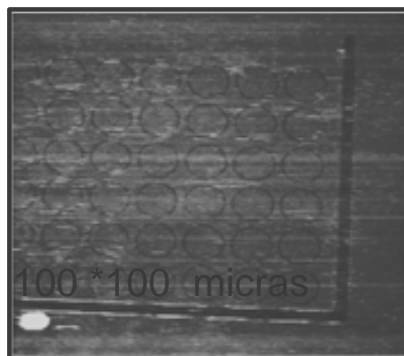


Figura 8.8.- Resultado del grabado con Ar/ O y limpieza con plasma de oxígeno.

(ii) Grabado con Ar/ O y limpieza en baño de acetona pura.

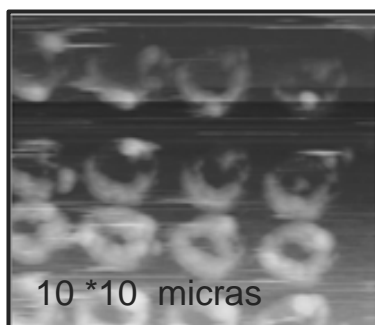


Figura 8.9.- Resultado de la litografía, posterior grabado con Ar/ O y limpieza con acetona pura.

(iii) Grabado con Ar/ O y limpieza en baño de acetona al que se añadió un 1% de tensioactivos iónicos para mejorar la eliminación de residuos orgánicos.

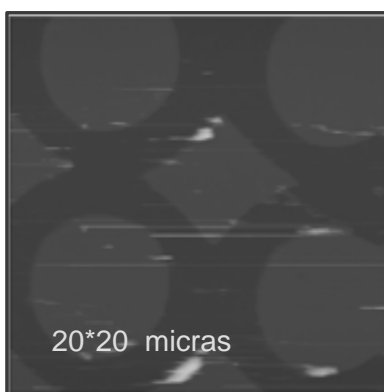


Figura 8.10.- Resultado de la litografía, posterior grabado con Ar/ O y limpieza con acetona y tensioactivos.

Tal como se muestra en las figuras 8.8, 8.9 y 8.10 los resultados no fueron los más satisfactorios puesto que en las inmediaciones de las nanoestructuras litografiadas restaban residuos de PMMA calcinado que imposibilitaría la posterior medida en modo corriente con el microscopio de fuerzas atómicas puesto que, tal como ya se comentó, estos residuos quedarían alojados en la punta conductora del AFM impidiendo la medida de transporte.

Para evitar en lo posible que la resina se calcinara al estar en contacto directo con el plasma se realizaron una serie de ensayos en un equipo RIBE (Reactive Ion Beam Eching) en colaboración con el grupo del Dr. Aitor Postigo del Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CNM-CSIC). En este equipo, el plasma se encuentra a aproximadamente medio metro de la muestra, por tanto no se encuentra en contacto directo con la muestra como era el caso del RIE [12,13]. Cabe remarcar que los resultados no fueron extremadamente distintos a los obtenidos con el RIE puesto que se observaron, de la misma manera, residuos de PMMA en las muestras procesadas.

Al observar problemas, hasta ese momento, insalvables con este método de litografía, se optó por realizar paralelamente litografía por nanostencil [14,15] (ver

apartado 8.4) aunque se siguió trabajando en este método obteniéndose resultados satisfactorios usando el método de levantado de la resina o lift off tal como se muestra en el apartado siguiente.

8.3.2.- Método por lift off (levantado de la resina)

Los procesos convencionales de lift off (punto viii) o levantado de la resina consisten en la disolución de la resina positiva no insolada mediante un disolvente orgánico polar, levantando con este polímetro, el metal crecido sobre ella. Este proceso de disolución se induce a partir del escalón creado por la resina no insolada por ello es de mucha importancia el conseguir perfiles abruptos en la resina y evaporar el metal de levantado con una técnica extremadamente direccional que permita la no difuminación de esos perfiles en la resina [1]. El levantado de la resina se puede realizar de diversas maneras; en inmersión en acetona o con burbujeo en inmersión con acetona pero no es recomendable realizarla en baño de acetona en ultrasonidos.

El proceso seguido para obtener motivos limpios y aptos para ser medidos en el microscopio de fuerzas atómicas se encuentra resumido a continuación:

- (i) Crecimiento de la capa fina de manganita.
- (ii) Crecimiento de la capa fina de metal noble (Au) in situ (RF- sputtering. ICMAB-CSIC).
- (iii) Centrifugado de la resina PMMA.
- (iv) Curado de la resina.
- (v) Grabado de la resina con litografía electrónica.
- (vi) Revelado con MIBK (1:3).
- (vii) Crecimiento de la capa fina de metal noble (Au o Pt) por evaporación de electrones (LCP-UAB).
- (viii) Levantamiento de la resina (lift-off).
- (ix) Transferencia de los motivos por grabado RIE (vii).

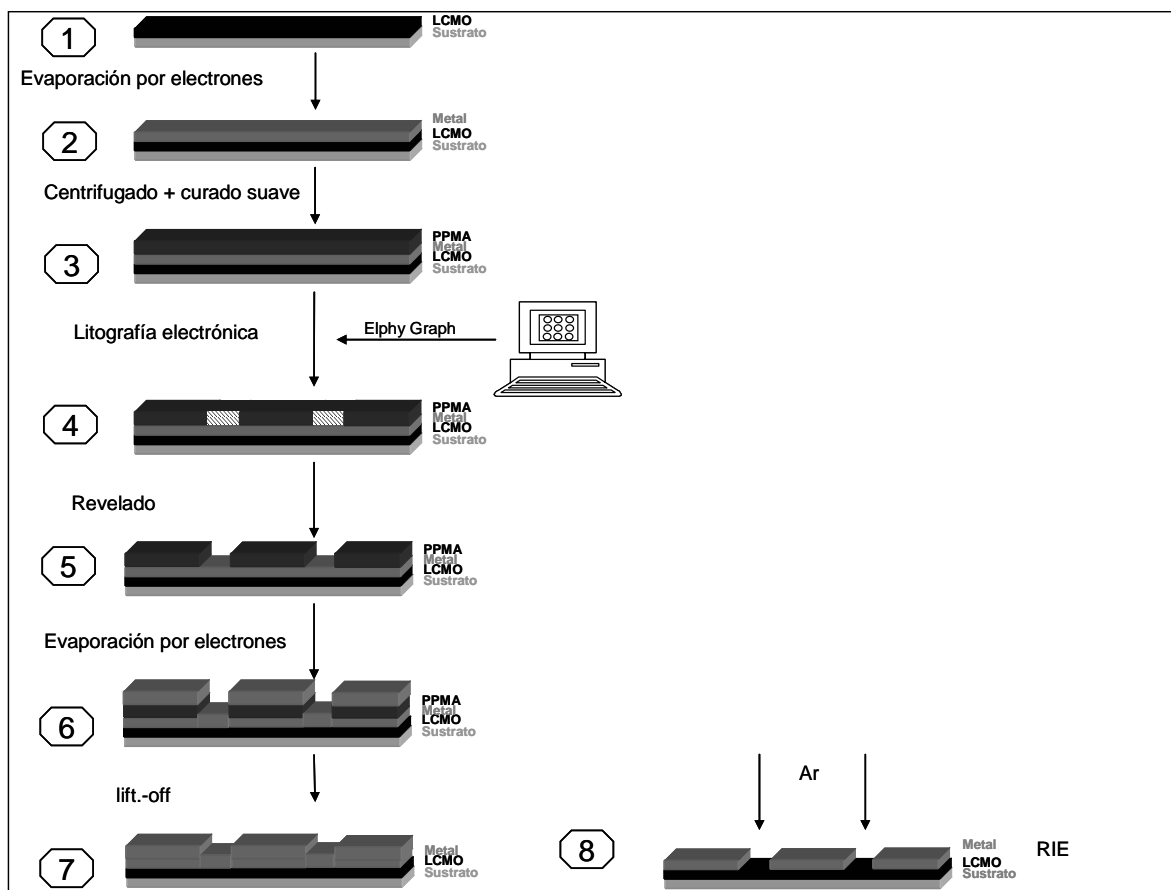


Figura 8.11.- Esquema de la litografía electrónica por lift-off utilizada para la definición de mesetas de metal sobre la superficie del LCMO.

Es importante hacer notar la importancia de que el crecimiento de la capa fina de metal noble sea una técnica extremadamente direccional puesto que esto aumentara las probabilidades de obtener un lift off satisfactorio y la obtención de perfiles abruptos [1]. Este requisito se cumple perfectamente para la evaporación por haz de electrones.

Tal como se puede observar en la figura 8. 11, con este método de litografía no existe contacto directo entre el PMMA y el plasma de Ar/ O, además, la resina PMMA esta en todo momento protegida de este contacto por una capa fina de Au. Los motivos son transferidos directamente de una capa fina de oro a otro, por ataque RIE, sin la presencia en ese ataque del polímero PMMA. Por tanto no se produce el calcinado de la resina y la muestra es apta para ser medida con el microscopio de fuerzas atómicas. Los resultados se muestran en la figura 8. 12.

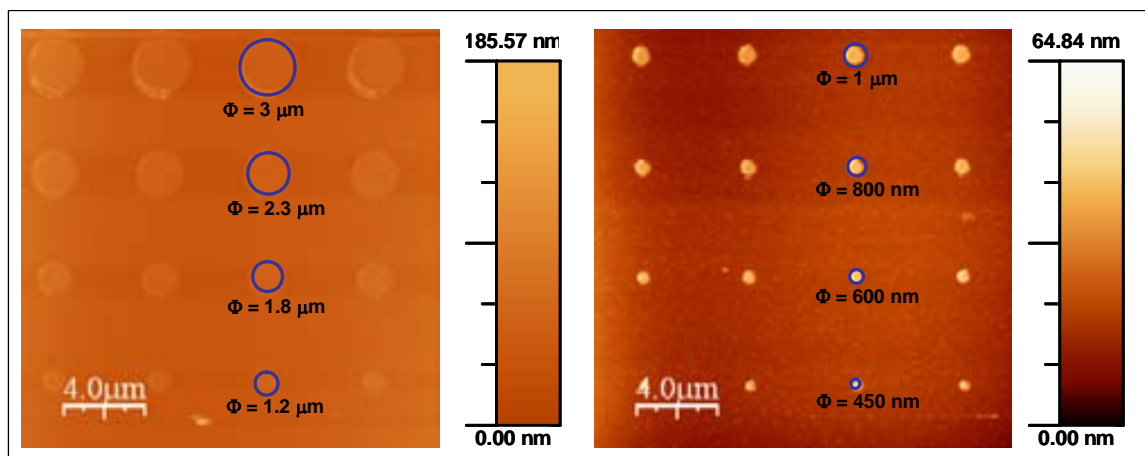


Figura 8.12.- Resultado de la litografía, grabado con RIE y posterior lift-off. Se puede observar como las mesetas son absolutamente simétricas y de tamaños superiores a 450 nm de diámetro y la superficie de la manganita ese encuentra totalmente limpia de residuos de PMMA.

Podríamos decir, pues, que conseguimos uno de los objetivos marcados: conseguir mesetas de metal noble sobre la manganita de altura de 30 nm aptas para ser medidas con microscopia de fuerzas atómicas y de tamaño inferior a 450 nm de diámetro.

Cabe decir que este método no fue el utilizado en los capítulos 6, 7 para la realización de medidas experimentales puesto que los resultados concernientes a mesetas limpias fueron obtenidos después de centenas de ensayos. Sin embargo con la técnica de nanostencil (ver 8. 4) obtuvimos buenos resultados muy rápidamente y con una reproducibilidad excelente.

8.4.- Litografía por nanostencil o por máscara de sombra nanométrica

Un método que consideramos idóneo para el crecimiento de nanoestructuras de metal sobre las capas finas de manganita fue la litografía por nanostencil o litografía por máscara de sombra nanométrica que permite realizar motivos de dimensiones de hasta 50 nm [16,17]. En este método la capa fina de manganita no se encuentra ni irradiada (FIB) ni en contacto con ningún polímero que dificulte su posterior limpieza.

Este método de litografía está basado en la transferencia de motivos de una membrana extremadamente fina de Nitruro de Silicio a la muestra por el método de máscara de sombra, esto se muestra en el esquema siguiente [16,17]:

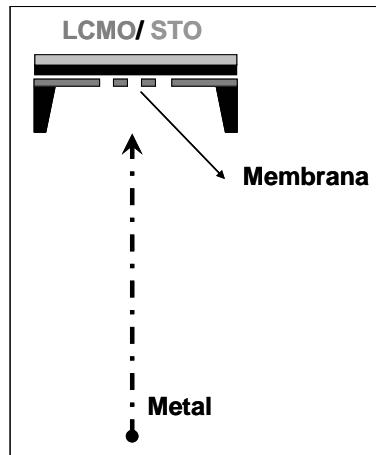


Figura 8.13.- Esquema de la litografía por máscara de sombra (o nanostencil) donde se observa la membrana sobre la muestra, y la evaporación de metal a través de ella.

Por tanto los pasos necesarios para la realización de este tipo de litografía son:

- (i) Crecimiento de la capa fina de manganita a litografiar.
- (ii) Definición de la membrana con litografía de iones focalizados o con litografía por haz de electrones (EBL) más RIE.
- (iii) Conseguir un contacto muy íntimo entre la membrana y la muestra.
- (iv) Evaporación de metal por una técnica bien direccional.
- (v) Retirada de la membrana de la muestra.

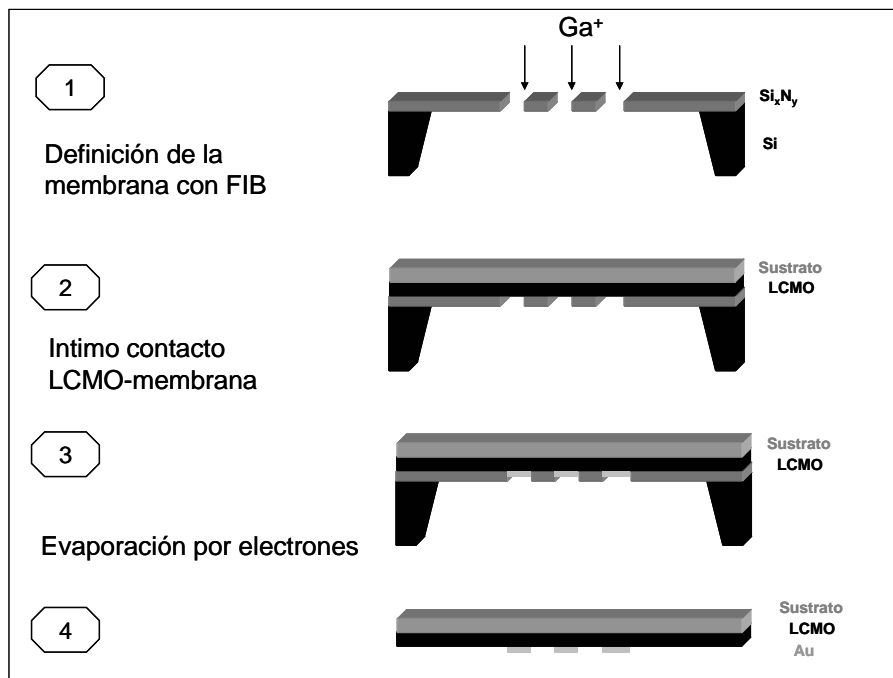


Figura 8.14.- Esquema de la litografía por nanostencil utilizada para la definición de mesetas de metal sobre la superficie del LCMO.

A continuación comentaremos cada uno de los pasos significativos de este proceso.

8.4.1.- Definición de la membrana con litografía de iones focalizados

Las membranas utilizadas para este trabajo fueron suministradas por el Grup de Nanomaterials i Microsistemes de la Universitat Autònoma de Barcelona y tienen el aspecto que se muestra a continuación en su diseño final como nanocalorímetros:

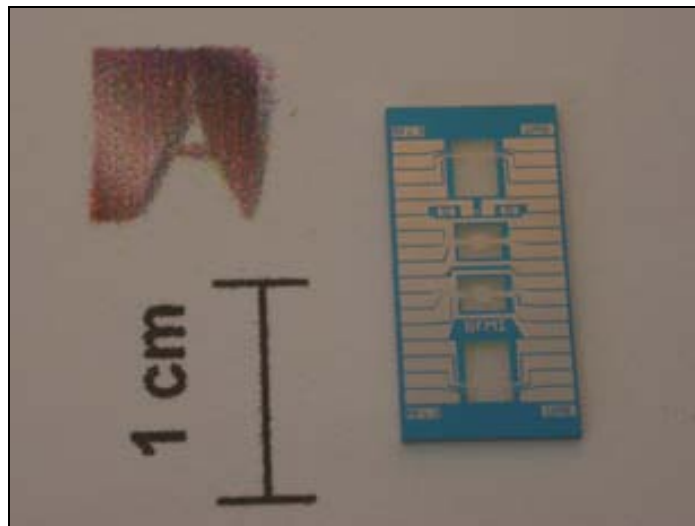


Figura 8.15.- Fotografía de la membrana "virgen" (sin litografiar) [18].

Estas membranas, de ventana de 1 x 1 mm, son de aproximadamente 180 nm de grosor de nitruro de silicio tensionado en un marco de silicio monocristalino (1 0 0).

En el paso 8. 14 (ii) se comentó que la definición de la membrana la llevamos a cabo de dos modos distintos. El modo de litografía por haz de iones focalizados no entrañó más problemas que los obvios del método experimental (ver 8. 2). En el caso del método de EBL fue totalmente distinto. La definición de la membrana con el haz de electrones (ver apartado 8. 3), al cabo de algunos ensayos, dio resultados satisfactorios pero el problema surgió a la hora de atacarla con el plasma de Argón. Una vez atacados los motivos de la membrana esta no era capaz de aguantar las tensiones generadas y la ruptura era inmediata.

Por tanto el método que resulto adecuado fue la litografía por FIB de las membranas.

Anteriormente a la litografía por FIB de las membranas, se crecieron unos 50 nm de oro por RF sputtering en la parte superior de las membranas con el fin de mejorar sustancialmente el enfoque en la membrana con el SEM-FIB y así obtener los patrones diseñados.

La litografía se realizó en el FIB con los parámetros:

$I = 30 \text{ pA}$, Overlap 50% y a una profundidad de grabado en el rango de 0.2 micras que correspondería al grosor del oro mas la membrana de nitruro de silicio.

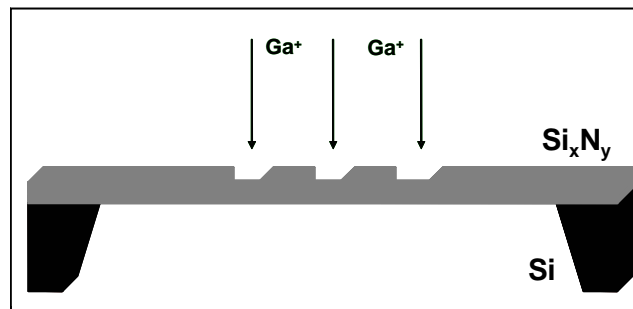


Figura 8.16.- Esquema del proceso de nanofabricación de agujeros en la membrana de nitruro de Silicio con la técnica de Focused Ion Beam.

El resultado de la litografía sobre una de las membranas utilizadas para este trabajo se muestra en la imagen de microscopia electrónica de barrido siguiente:

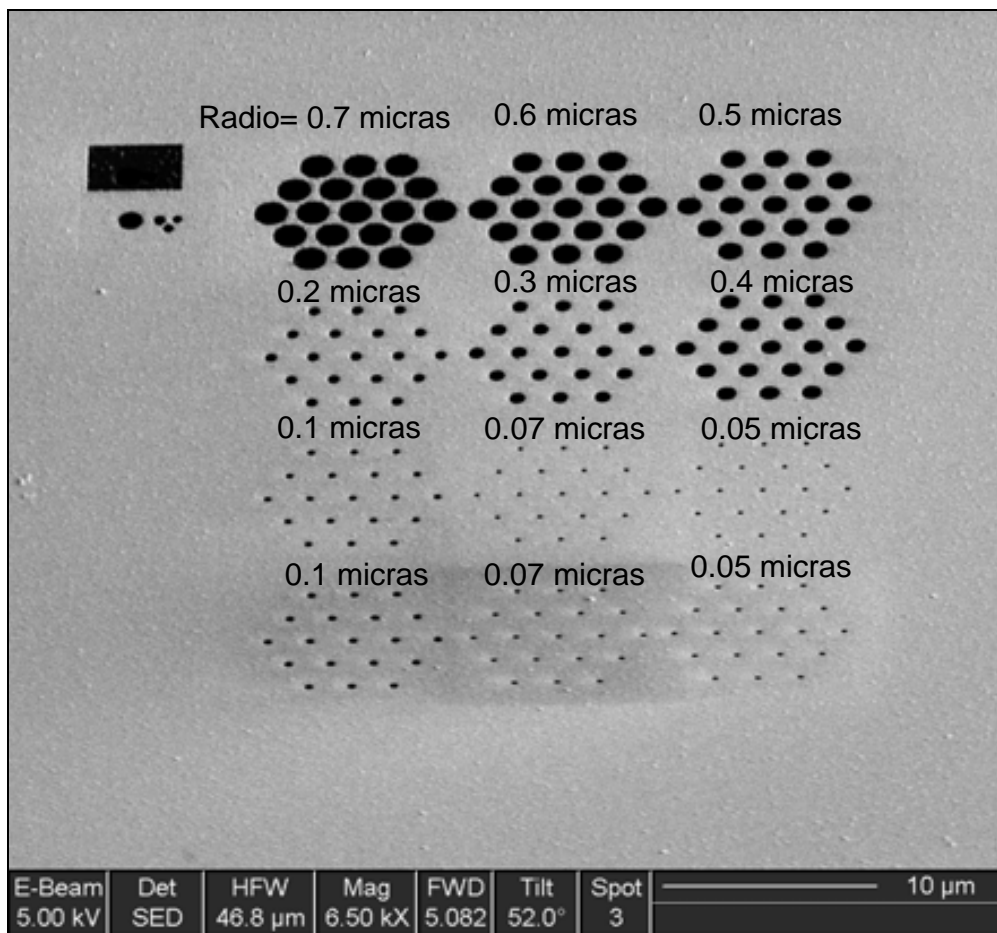


Figura 8.17.- Resultado de la litografía por FIB sobre la membrana de nitruro de silicio. Se pueden observar agujeros de radios inferiores a los 50 nm y los ensayos (en la parte superior izquierda) para obtener la dosis/ tiempo necesario para grabar todo el grosor de membrana.

En nuestro caso la extensión máxima de cada conjunto de agujeros idénticos en la membrana fue de 40 x 40 micras aunque estas estructuras resultaron algo

pequeñas para las posteriores medidas de AFM. Se decidió ese tamaño, por un lado, para evitar en lo posible el límite de rotura de la membrana y por otro lado para optimizar el tiempo de uso del FIB.

8.4.2.- Conseguir íntimo contacto entre la membrana y la muestra

Aunque parece un simple proceso, lograr un íntimo contacto entre la muestra y la membrana para evitar efectos de sombra en el crecimiento del metal noble no es un asunto sencillo. En este ámbito, existe una competición entre alcanzar un íntimo contacto entre ellas y evitar la ruptura de la frágil membrana de nitruro de silicio [19].

Después de sucesivos diseños de sujeción membrana-muestra y algunas membranas rotas, el diseño que permitió alcanzar este fin sin la ruptura inmediata de la membrana fue el que se muestra en la imagen 8.18. En este porta-muestras, la membrana se sujeta con cinta de Kántal y resina positiva S1813 que es fácilmente retirada con acetona. La muestra simplemente se apoyó, sin presión, encima de la membrana de nitruro de silicio.

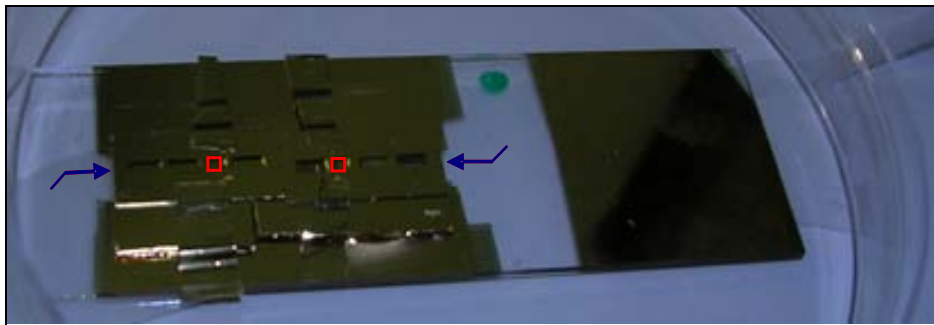


Figura 8.18.- Fotografía del soporte utilizado para las evaporaciones de oro. Los cuadros rojos muestran las membranas litografiadas y las flechas azules indican donde van colocadas las muestras, bajo la membrana.

Como ya comentamos, un contacto íntimo entre la muestra y la membrana es fundamental para obtener nanoestructuras bien definidas pues si no es así podemos obtener motivos del estilo que se muestra en la figura 8.20 en el que se observa un halo de metal alrededor de las mesetas nanofabricadas que puede llegar a imposibilitar su estudio de corriente posterior.

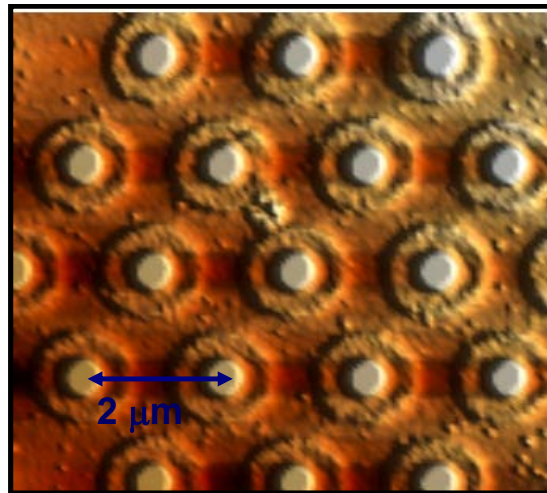


Figura 8.19.- Imagen de microscopia de fuerzas atómicas en la que se observan las mesetas de oro obtenidas y el halo de oro alrededor de éstas debido a la vibración del soporte- muestra durante la evaporación.

8.4.3.- Evaporación del metal noble

Otro punto importante y que nos obliga a descartar el crecimiento del oro por evaporación catódica por radiofrecuencia es que, en el nanostencil, el crecimiento debe ser bien direccional y que consiga que el recorrido libre medio de las partículas sea lo más elevado posible tal como se esquematiza en la figura 8.20:

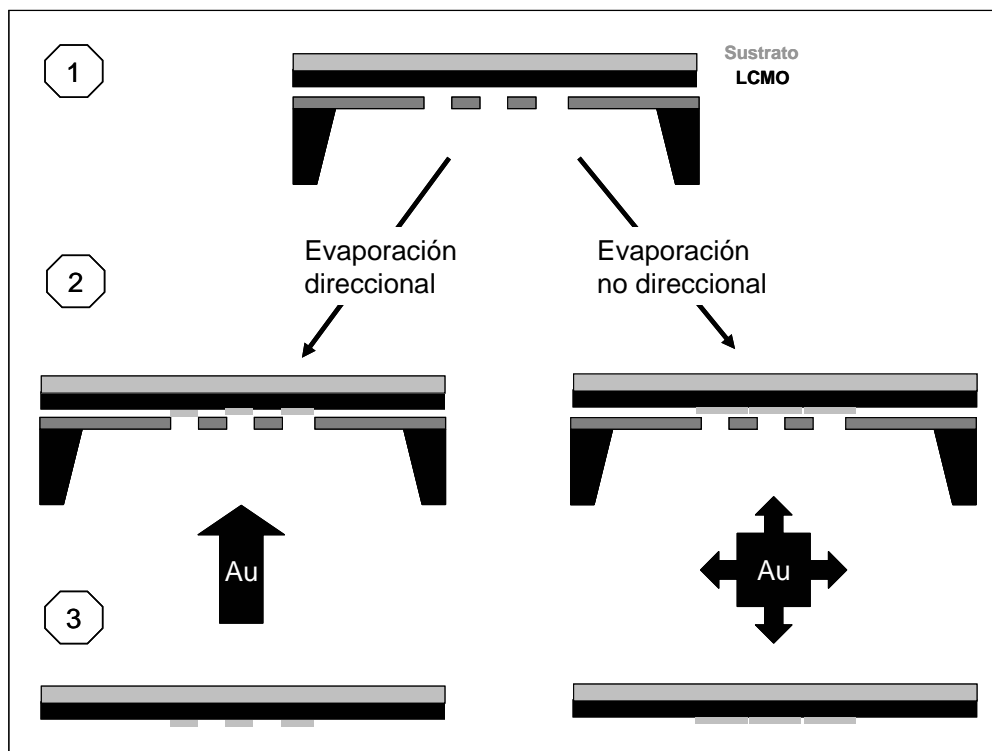


Figura 8.20.- (Izquierda) Esquema del proceso de litografía con nanostencil con evaporación direccional (por haz de electrones). **(Derecha)** Esquema del proceso de litografía con nanostencil con evaporación no direccional (por haz de electrones). Observar como los motivos no se ven bien definidos con este segundo tipo de evaporación.

Como comentamos anteriormente, en primer lugar se ensayó la evaporación de oro por pulverización catódica por radiofrecuencia en el ICMAB puesto que de esta forma podíamos colocar la membrana directamente sobre la muestra y sin necesidad de extraerla del equipo antes de la evaporación. El resultado no fue satisfactorio pues esta técnica de evaporación no cumple las premisas que este método requiere; en particular el recorrido libre medio de las partículas es extremadamente pequeño, obteniéndose estructuras totalmente difuminadas.

Para solucionar este problema se decidió evaporar el metal noble por haz de electrones en la cámara de vacío del Laboratori de Capes Primes de la UAB. Con esta técnica conseguimos una evaporación extremadamente direccional y un recorrido libre medio que para el caso de la evaporación de oro fue de unos 50 m puesto que el vacío que se consiguió en la cámara fue de alrededor $2 \cdot 10^{-6}$ torr [20]. Por otra parte, la distancia entre la fuente de evaporación y la muestra es de 20 cm, por tanto, más que suficiente para que el haz llegue a la membrana totalmente colimado.

Es importante destacar que esta técnica nos permitió de forma casi inmediata y después de algunos de ensayos previos la consecución del objetivo que nos habíamos propuesto a la hora de abordar este problema: conseguir mesetas de metal noble sobre la manganita de altura de unos 30 nm y de diámetro inferior a los 200 nm. Los perfiles de estas mesetas son abruptos tal como muestra el perfil de AFM de la figura 8. 21 y algunas imágenes de SEM de estas mesetas de metal noble sobre la superficie de las capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$.

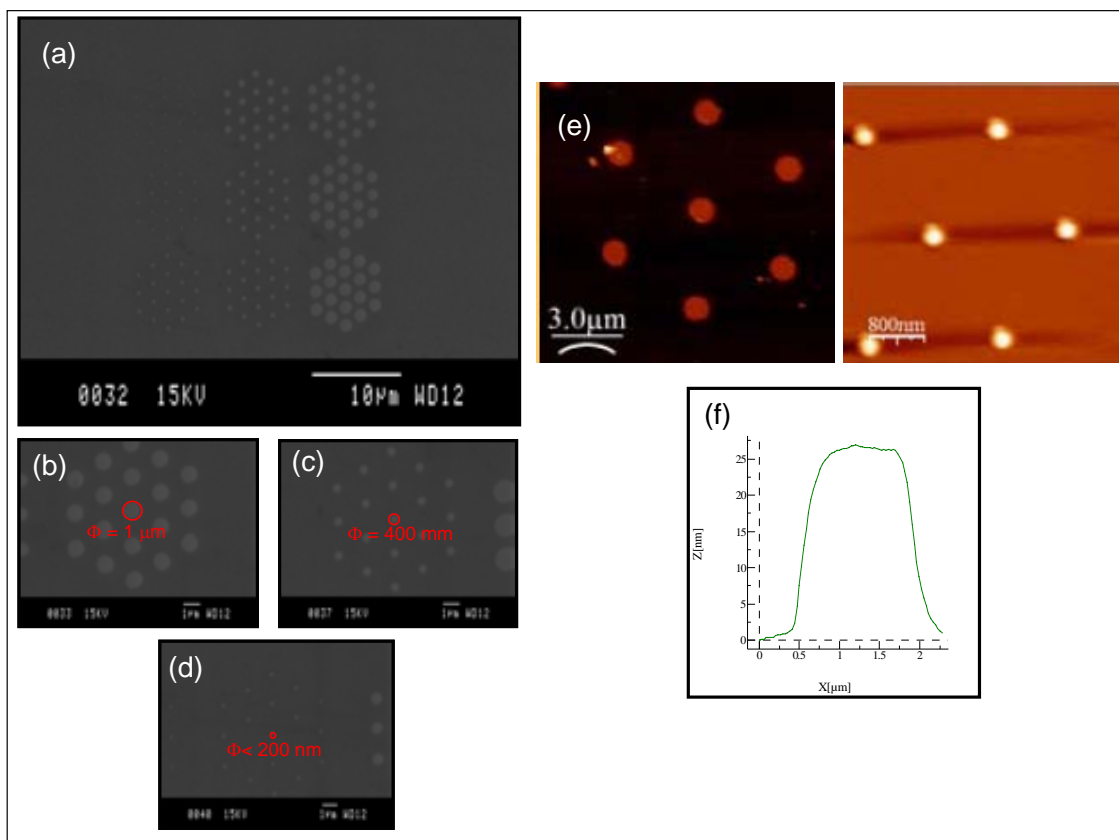


Figura 8.21.- Resultado de la litografía por nanostencil o máscara de sombra. (a, b, c, d) Imágenes de SEM de las mesetas de Au realizadas con máscara de sombra (e, f) Imágenes de microscopia de fuerzas atómicas donde se observa como las mesetas tienen una altura de 30 nm y su perfil es totalmente abrupto.

8.5.- Definición de puentes de magnetorresistencia anisotrópica

La técnica de litografía por haz de electrones también se utilizó para la definición de puentes manométricos de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ para el desarrollo de dispositivos basados en la magnetorresistencia anisotrópica (AMR) (ver 2. 2. 2). Este estudio se realizó tanto en el Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CNM-CSIC) bajo la tutela del Dr. José Anguita como en el Institute d'Electronique Fondamentale (IEF-CNRS) d'Orsay a raíz de una colaboración con la Dra. Anne-Marie Haghiri.

La geometría diseñada se muestra en la figura 8. 22 y el funcionamiento de este tipo de dispositivos ya fue demostrado por S. Y. Chou en 1997 para dispositivos basados en Níquel [3]. En este tipo de configuración, la respuesta depende del ángulo entre el campo magnético aplicado y la corriente que circula a través del puente. En el caso de que la corriente inyectada y el campo magnético aplicado sean paralelas, el puente se encontrará balanceado, mientras que en el caso contrario, el puente se encontrará desbalanceado (ver figura 8. 22). Esto dará lugar a un estado de alta MR

cuando el puente se encuentre desbalanceado y de baja cuando se encuentre balanceado.

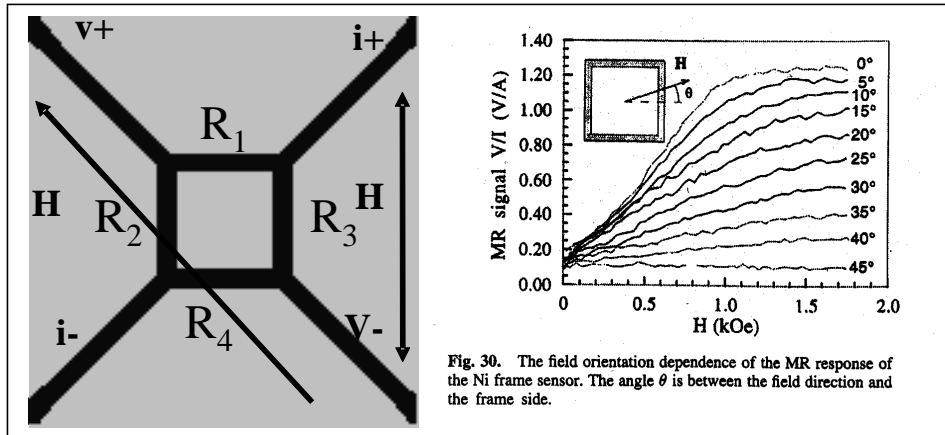


Figura 8.22.- (Derecha) Geometría del sensor de AMR propuesto, donde H es el campo magnético aplicado y la medida de resistividad se realiza a partir del método de cuatro puntas. **(Izquierda)** Resultado obtenido por [3] sobre dispositivos basados en Ni, observando un estado de alta MR y otro de baja en función del campo aplicado y el ángulo entre H y la corriente.

Tal como se observa en la figura 8. 22, este dispositivo es un puente de Wheastone donde la señal obtenida cumple la relación 8. 1.

$$V_{out} = \frac{R_3 \cdot R_2}{[R_1 + R_2]} \cdot \frac{R_1 \cdot R_4}{[R_4 + R_3]} V_{CC} \quad (8. 1)$$

Donde $R_{1,2,3,4}$ son las resistencias de cada una de las ramas del puente, V_{CC} es la diferencia de potencial aplicada entre las resistencias R_1 y R_3 y V_{out} es la diferencia de potencial medida entre las resistencias R_3 y R_4 .

Nuestro objetivo era desarrollar este sistema en capas finas de manganita. Para ello se utilizaron dos pasos de litografía electrónica con un SEM de emisión de campo. En el primero se definen los macrocontactos de metal que nos permitirán el estudio posterior del comportamiento del dispositivo. En el segundo paso se realiza el dispositivo propiamente dicho con la misma técnica experimental.

8.5.1.- Primer nivel. Macrocontactos de metal

En este nivel de litografía se utilizó el método de resina por copolímero que comentaremos a continuación y que se utiliza para mejorar el proceso de lift-off. Posteriormente se realizó el deposito del metal por evaporación de electrones y el levantado de la resina por lift-off.

El depósito de la resina se realizó en dos pasos, en el primero se depositó la resina PMMA-MA 33%, a 2700 rpm durante 1 min y en el segundo paso se depositó la resina PMMA A5 a 5000 rpm durante 1 minuto. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico suave de la resina a 170 °C durante 75 minutos con el fin de evaporar sus componentes orgánicos. Este método del copolímero se utiliza con el fin de mejorar el levantado de la resina al conseguirse de perfiles en la resina extremadamente abruptos (de tipo seta).

El primer nivel para la definición de macrocontactos de metal se realizó con litografía electrónica utilizando altas corrientes. Para ello se usó una corriente de 5 nF y una dosis de 270 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Posteriormente se reveló el resultado de la litografía en MIBK (1:1) durante 30 segundos. Con este proceso se definieron nueve motivos en cada una de las muestras de 5*5 cm^2 de LCMO.

Para garantizar unos buenos contactos eléctricos, se ensayaron distintos crecimientos de metal noble por evaporación de electrones que nos permitieron determinar cual era el que mejor resultados de adherencia y de lift-off ofrecía.

Primeramente se ensayó el crecimiento sobre la resina litografiada de platino (500 Å) y aluminio (600 Å). El aluminio se creció sobre el platino con el fin de utilizarlo como máscara sacrificial protectora del platino en el posterior ataque RIBE. Tal como se observa en la figura 8. 23 el resultado del lif-off distó mucho de ser el deseado debido a la baja adherencia del platino a la superficie del LCMO y al crecimiento tensionado éste sobre la superficie del LCMO (ver figura 8. 23 (derecha)).

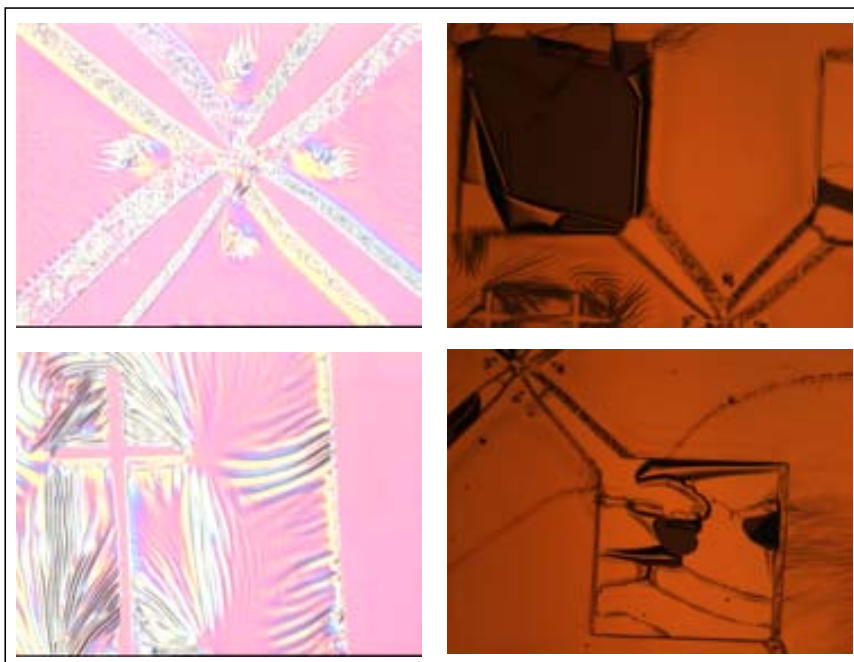


Figura 8.23.- (derecha) Resultado previo al lift-off sobre platino (500 Å) y aluminio (600 Å) donde se observa el crecimiento tensionado del platino sobre el LCMO. (Izquierda) Resultado del lift-off.

Posteriormente se ensayó con el lift-off de los metales cromo (15 Å), oro (500 Å) y Aluminio (800 Å), obteniendo tras el proceso el resultado que se muestra en la figura 8. 24. El cromo se creció con el fin de mejorar la adherencia de estos metales a la superficie del LCMO, pues únicamente con el oro y tal como se ha observado en numerosas ocasiones la adherencia no es suficiente para la obtención de buenos resultados de lift-off. De la misma manera que en el caso anterior el aluminio se creció como máscara sacrificial para el platino.

Tal como se observa en la figura 8. 24, el resultado del primer nivel de litografía sobre cromo-oro-aluminio crecido sobre LCMO resultó completamente satisfactorio, con gran definición de los macrocontactos de metal y perfiles extremadamente abruptos.

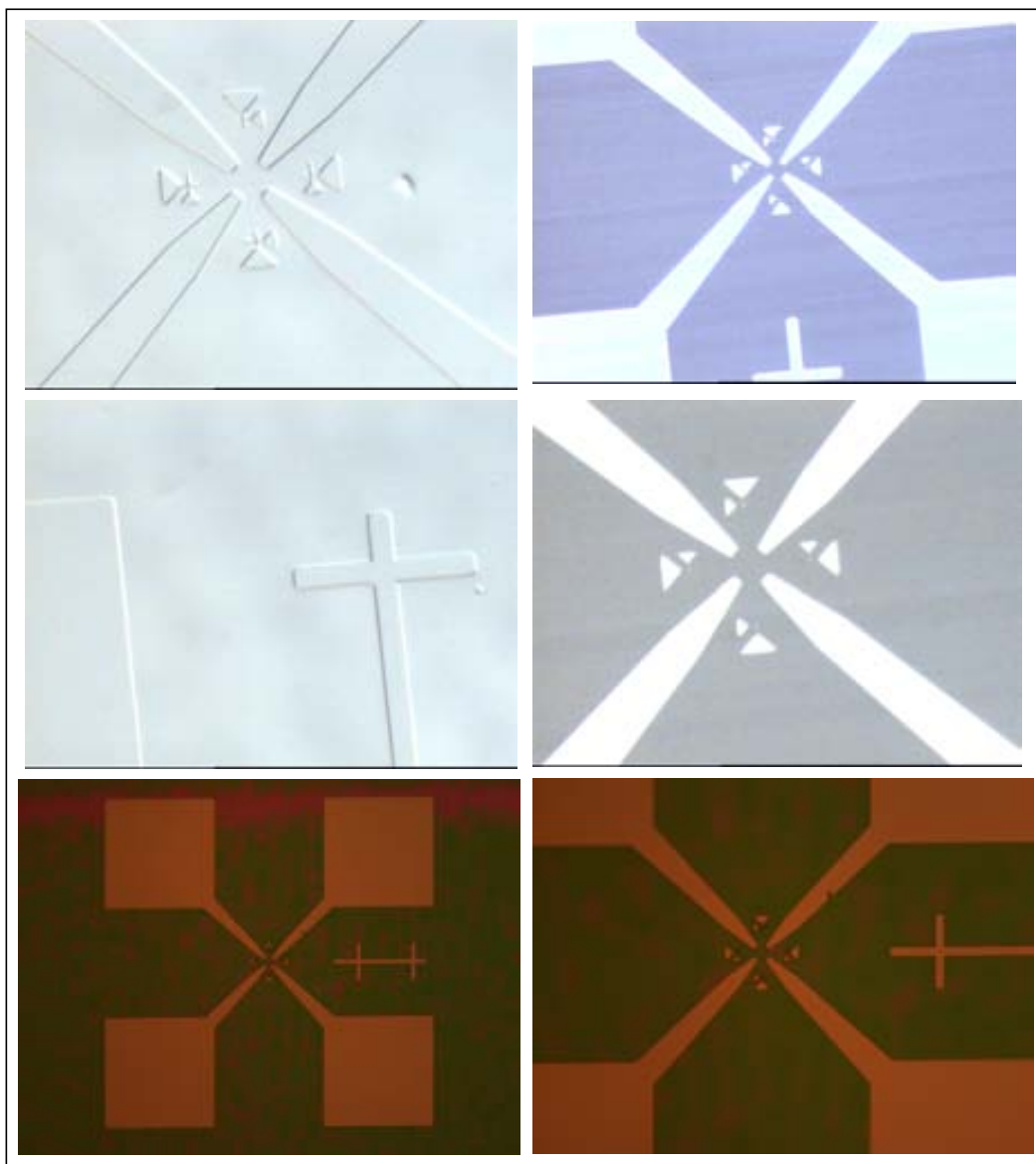


Figura 8.24.- Resultado del lift-off sobre cromo (15 Å), oro (500 Å) y Aluminio (800 Å).

8.5.2.- Segundo nivel. Puentes de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

En este nivel de litografía se utilizó el método de resina negativa por FOX12. Esta resina es una de las pocas resinas inorgánicas y tiene la particularidad de que una vez sometida al proceso de litografía con haz de electrones ésta reacciona convirtiéndose en óxido de silicio policristalino.

El depósito de la resina FOX12 se realizó a 5000 rpm durante 1 minuto, sin tratamiento térmico de secado. La litografía electrónica se ensayó primeramente sobre silicio a una intensidad de 15 pA y un barrido de dosis de $170 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con el fin de determinar el rango de dosis adecuada para esta resina. El revelado se realizó en MF durante 1 minuto y IPA durante 1 minuto también. El resultado obtenido sobre Silicio se muestra en la figura 8. 25.

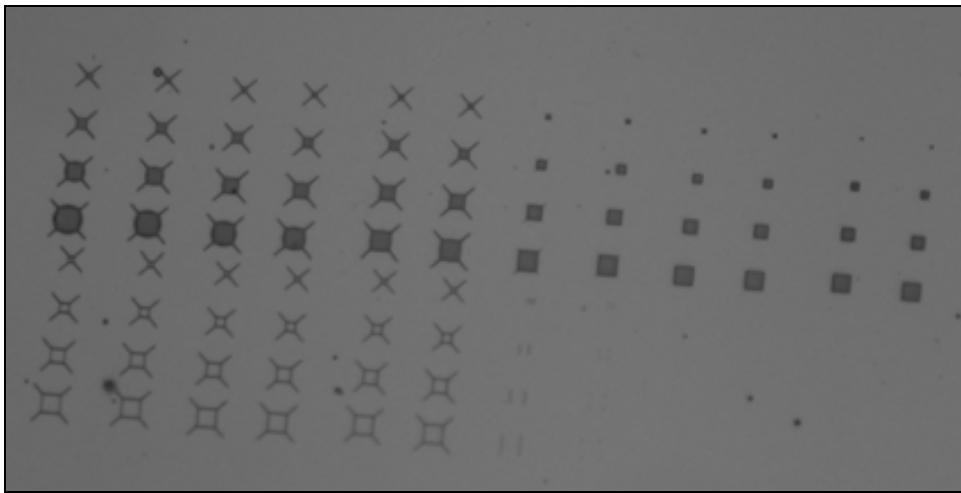


Figura 8.25.- Resultado de la litografía electrónica con FOX 12 sobre Silicio.

Una vez optimizada la dosis para el Silicio y la resina FOX 12 se ensayó con esta dosis optimizada sobre el LCMO ($190 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) observándose graves problemas de adherencia de la resina sobre la superficie del LCMO tal como muestra la figura 8. 26.

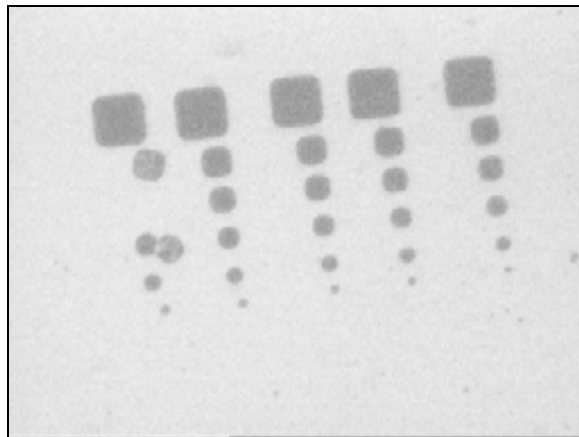


Figura 8.26.- Resultado de la litografía electrónica con FOX 12 sobre LCMO

Para resolver este problema de adherencia se optó por crecer entre la manganita y la FOX 12 una capa de SiO₂ a Temperatura de 250°C y de aproximadamente 50 Å a 650 torr.

Los resultados obtenidos tras el crecimiento de la capa de SiO₂, el deposito de la resina FOX 12 y el proceso de litografía electrónica y revelado que comentamos en las anteriores líneas se muestra en la figura 8. 27. En esta figura se puede observar una buena definición de los motivos y la buena adherencia de estos a la superficie del LCMO.

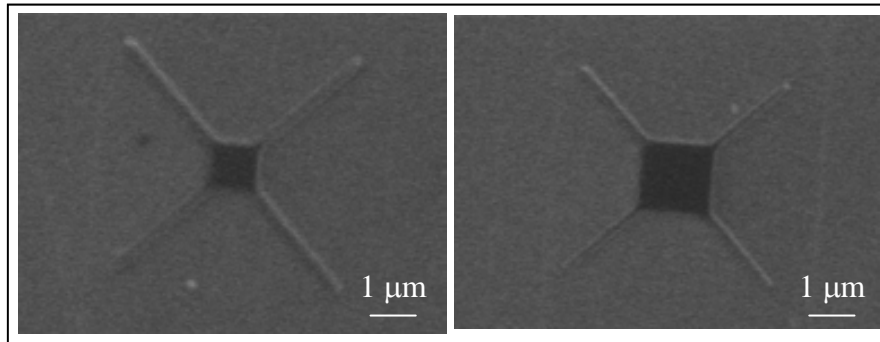


Figura 8.27.- Resultado de la litografía electrónica con FOX 12 sobre LCMO cubierto por SiO₂.

Tras el grabado con técnicas habituales de RIBE, ya optimizadas en el IMM-CNM-CSIC, el resultado final de los dispositivos se muestra en la figura 8. 28.

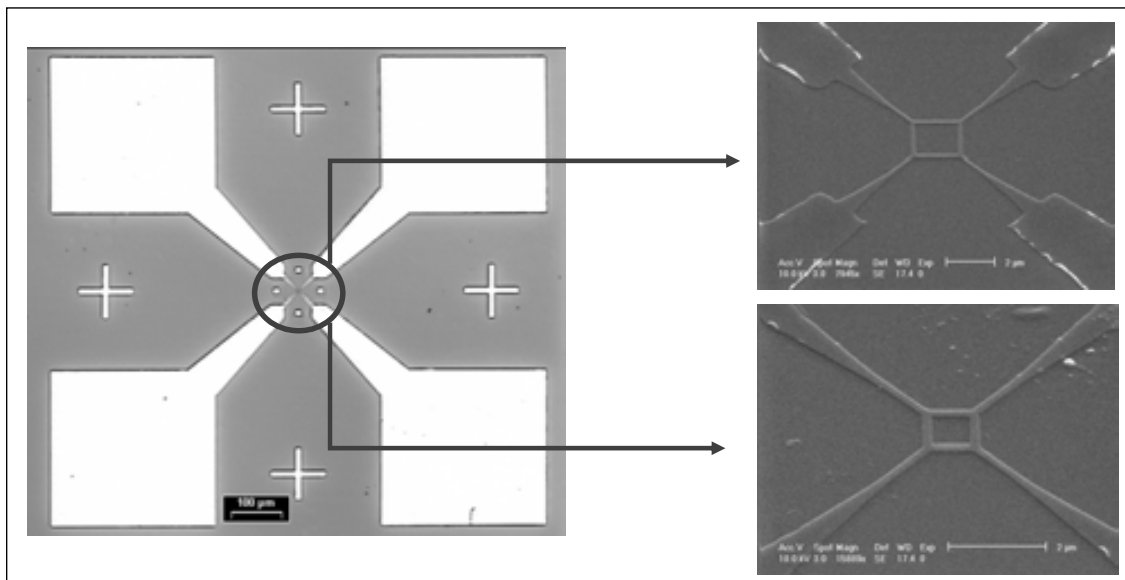


Figura 8.28.- resultado final de los dos pasos de litografía electrónica sobre LCMO.

8.5.3.- Medidas de transporte

Una vez obtenido el dispositivo sobre las capas finas de LCMO de $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ se montaron las muestras, tal como se observa en la figura 8. 29, en el portamuestras del equipo PPMS (ver A. 5. 2). Con este montaje se mantiene la superficie de la muestra en un ángulo fijado a voluntad con el campo magnético aplicado.

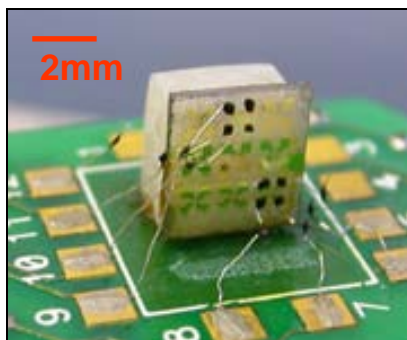


Figura 8.29.- Fotografía del montaje experimental de la muestra litografiada para las medidas de transporte.

Primeramente se midió el comportamiento de los dispositivos en función de la temperatura y del campo magnético, demostrando como la litografía no afectó a las propiedades del LCMO pues se obtuvieron comportamientos similares a los de las capas finas sin litografiar tal como se muestra en la figura 8. 30 para un motivo de dimensionalidad $2 \mu\text{m}$.

Desgraciadamente no fue posible la realización de medidas en función del ángulo entre el campo magnético externo y la intensidad aplicada debido a que el grabado del LCMO no fue completo y los motivos estaban conectados por una capa extremadamente fina de LCMO de alta resistividad produciéndose una distorsión de los resultados de resistividad. Por tanto será necesario un mayor esfuerzo para la consecución de estos dispositivos basados en manganita.

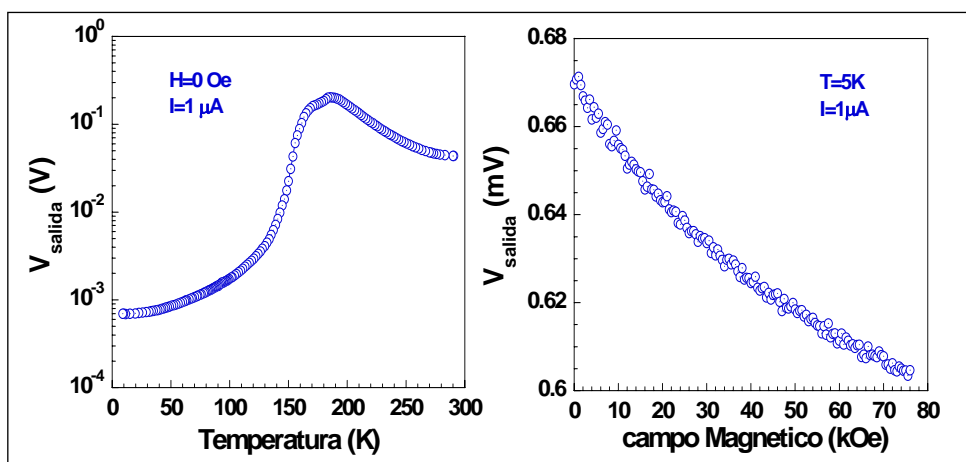


Figura 8.30.- Medida sobre un motivo de $2 \mu\text{m}$ de (a) Voltaje de salida en función de la temperatura y (b) Voltaje de salida en función del campo magnético aplicado. Ambas medidas fueron realizadas a $I=5 \mu\text{A}$

8.6.- Conclusiones

En este capítulo se han mostrado distintas rutas que nos han permitido definir nanoestructuras de metal noble sobre la superficie de capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$.

Con la litografía por haz de iones focalizados, conseguimos mesetas de diámetros inferiores a 250 nm. Pero este tipo de litografía entraña problemas inherentes a ella misma, como la posible implantación de iones de Galio en la superficie de la manganita.

Para la resolución de estos problemas encaminamos nuestros esfuerzos hacia litografía por haz de electrones pero encontramos otros impedimentos. El más importante de ellos fue la limpieza de los residuos de la resina PMMA calcinada una vez llevado a cabo el proceso de nanofabricación. Por ello encaminamos el método hacia el lift-off o levantado de la resina para evitar el contacto directo entre el plasma de argón y la resina PPMA. Obtuvimos resultados satisfactorios en cuanto a limpieza y campo de trabajo realizable.

Paralelamente a este método de levantado de la resina, testamos el método de máscara de sombra con una membrana de 180 nm de grosor y nano-agujereada por Focused Ion Beam (nanostencil). Con este método obtuvimos una gran reproducibilidad en el patroneo del conjunto de las 17 muestras utilizadas para este trabajo. En un 83% del conjunto de estas muestras obtuvimos resultados altamente satisfactorios, únicamente, con dos membranas litografiadas. Conseguimos realizar conjuntos de motivos de $10 \mu\text{m}^2$ y mesetas de diámetro inferior a los 200 nm.

Por último se han definido nano-puentes de manganita basados en la magnetorresistencia anisotrópica. Si bien el proceso litográfico con resinas está bien optimizado, no ocurre lo mismo para el grabado físico, impidiendo la medida posterior de resistividad de estos dispositivos.

9.7.- Bibliografía

- [1] J. M. Madou, CRC Press LLC (2002).
- [2] M. Bibes, B. Martinez, J. Fontcuberta, V. Trtik, F. Benitez, F. Sanchez, and M. Varela, Applied Physics Letters **75**, 2120 (1999).
- [3] S. Y. Chou, Proceeding of the IEEE **85**, 652 (1997).
- [4] A. M. Haghiri-Gosnet, J. Wolfman, B. Mercey, C. Simon, P. Lecoeur, M. Korzenski, M. Hervieu, R. Desfeux, and G. Baldinozzi, Journal of Applied Physics **88**, 4257 (2000).
- [5] A. M. Haghiri-Gosnet and J. P. Renard, Journal of Physics D-Applied Physics **36**, R127 (2003).
- [6] www.pcb.ub.es.
- [7] L. Abad, B. Martinez, and L. Balcells, Applied Physics Letters **87**, 212502 (2005).
- [8] www.molecularimaging.com.
- [9] www.sct.ub.es.
- [10] W. Eidelloth and R. L. Sandstrom, Applied Physics Letters **59**, 1632 (1991).
- [11] W. Eidelloth, W. J. Gallagher, R. P. Robertazzi, R. H. Koch, B. Oh, and R. L. Sandstrom, Applied Physics Letters **59**, 1257 (1991).
- [12] J. R. Sendra and et al., Jpn Journal of Applied Physics **3**, 390 (1994).
- [13] J. R. Sendra and et al., Applied Physics Letters **67**, 22 (1995).
- [14] J. Arcamone, Comunicación privada (2006).
- [15] A. F. Lopeandia, Comunicacion privada (2006).
- [16] E. A. Speets, P. T. Riele, M. A. F. van den Boogaart, L. M. Doeswijk, B. J. Ravoo, G. Rijnders, J. Brugger, D. N. Reinhoudt, and D. H. A. Blank, Advanced Functional Materials **16**, 1337 (2006).
- [17] F. Vroegindewey, E. A. Speets, J. A. J. Steen, J. Brugger, and D. H. A. Blank, Applied Physics A-Materials Science & Processing **79**, 743 (2004).
- [18] A. F. Lopeandia, PhD Thesis (2007).
- [19] J. Brugger, Charla invitada "nanostencil lithography" en el 32nd international conference MNE 2006 (2006).
- [20] F. Reif, Fisica Estadística, Berkeley Physics Course, vol 5. Ed. Reverté (1933).

Capítulo 9

CONCLUSIONES

En el desarrollo de esta tesis hemos analizado la problemática de la utilización de óxidos complejos, tales como las perovskitas de manganeso, en la implementación de dispositivos con potenciales aplicaciones en magnetoelectrónica. En concreto, hemos estudiado a fondo distintos aspectos relacionados con la fabricación de uniones túnel magnéticas basadas en el sistema $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO).

Nuestro trabajo ha puesto de manifiesto que la técnica de pulverización catódica de RF es adecuada para el crecimiento de capas epitaxiales de LCMO de alta calidad sobre sustratos monocristalinos diversos (STO, LAO). Las heteroestructuras LCMO/STO y LCMO/LAO han sido objeto de un detallado análisis poniendo de manifiesto que el desacoplo de parámetros de red juega un papel muy importante tanto sobre el tipo de crecimiento de las heteroestructuras como sobre las propiedades físicas. El sistema LCMO/STO ($\delta=1.2\%$) crece expandido en el plano y permite crecer capas de hasta unos 100 nm totalmente tensionadas en el plano. El sistema LCMO/LAO ($\delta=-1.8\%$) crece comprimido en el plano y muestra señales de relajación parcial de la tensión estructural incluso para espesores en torno a los 10 nm.

Hemos determinado el procedimiento más adecuado para el crecimiento de capas epitaxiales de alta calidad estructural y baja rugosidad superficial. Así mismo, hemos analizado la influencia de los sustratos (ángulo de corte y terminación atómica)

sobre la morfología de las capas de LCMO, determinando el proceso más adecuado para la selección de una única terminación atómica con una morfología de terrazas y escalones para el caso del STO.

Hemos analizado los modos de crecimiento en el sistema LCMO/STO poniendo de manifiesto el paso de un crecimiento de tipo bidimensional en los primeros estadios a otro de tipo tridimensional para grosores de capa más elevados. Este cambio ha sido atribuido a la existencia de una barrera de Erlich-Schwoebel. Además este cambio en el modo de crecimiento conlleva un notable aumento de la rugosidad superficial.

En contraste, el sistema LCMO/LAO muestra un crecimiento tridimensional desde el comienzo promovido muy probablemente por su mayor desajuste estructural y de tipo compresivo, lo que se refleja en rugosidades más elevadas que las obtenidas en el sistema LCMO/STO.

El análisis de las propiedades magnéticas y de transporte muestran que ambos sistemas LCMO/STO y LCMO/LAO sufren una clara degradación tanto de T_C como de M_S conforme disminuye el espesor de las capas, siendo éste más acusado en el caso del LCMO/STO. Tratamientos térmicos al aire a alta temperatura permiten una mejora sustancial de las propiedades magnéticas y de transporte en ambos sistemas. La mejora es mucho más rápida en el sistema LCMO/LAO. Así mismo, el aumento del espesor de las capas también promueve una mejora de las propiedades, que se aproximan a las del material en forma masiva conforme el grosor aumenta. Esta evolución se ha relacionado con la aparición de una capa no magnética en la superficie de las capas de LCMO que se pone de manifiesto, predominantemente para las capas de LCMO/LAO ultra delgadas. Por otro lado, hemos visto como esta capa inerte puede ser reducida hasta un orden de magnitud mediante tratamientos térmicos de las muestras a alta temperatura.

Analizamos las posibles causas de la mejora de T_C y M_S con los tratamientos térmicos en el sistema LCMO/STO evidenciando que dicha mejora es debida a una relajación parcial de la tensión estructural. Otras posibilidades, tales como la incorporación de oxígeno o la variación de la microestructura de las muestras han sido descartadas en base a medidas de efecto Hall, que no permiten detectar una variación de la densidad de portadores y de las observaciones de microscopia de alta resolución, que no muestran variaciones en la microestructura de las muestras.

Por otra parte, nuestros estudios han puesto de manifiesto que las medidas de resistividad transversal constituyen un método sencillo y muy sensible para la

detección de la existencia de inhomogeneidades electrónicas en las capas finas de manganita.

El análisis llevado a cabo en el capítulo 5 nos ha permitido demostrar que la tensión estructural generada por el desacoplo de parámetros de red tiene una gran relevancia en las manganitas. En el caso de muestras homogéneamente tensionadas, como el sistema LCMO/STO, esta tensión genera distorsiones en la red similares a las producidas por el efecto de Jahn-Teller intrínseco dando lugar a la ruptura de la degeneración de los niveles e_g y t_{2g} de los manganesos y promoviendo la segregación de fases electrónicas y la aparición de una fase de orden orbital y de carga. El estudio de los espectros de absorción de rayos X (XAS) en función de la temperatura en muestras vírgenes y tratadas a distintas temperaturas nos ha permitido demostrar que efectivamente la tensión estructural es la responsable de la degradación de las propiedades magnéticas y de transporte. Por otra parte, análisis realizados mediante espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) sugieren que la acomodación de la tensión estructural podría tener lugar a través de la segregación electrónica, formándose, en las proximidades de la interfase, una capa rica en Mn^{4+} de unos 3-4 nm de espesor. Sin embargo, no se detecta ninguna segregación catiónica a lo largo del grosor de las muestras.

Para el estudio de las propiedades de transporte en las interfases hemos desarrollado un procedimiento experimental basado en la utilización de un microscopio de fuerzas atómicas trabajando en modo corriente que permite la caracterización de barreras aislantes e interfases entre un metal noble y un óxido complejo. Este método permite la caracterización de barreras y superficies soslayando los problemas derivados de la rugosidad superficial de las muestras y de la fuerza aplicada entre la punta de AFM y la capa.

Se realizaron medidas de curvas corriente tensión ($I(V)$) para la caracterización de las barreras aislantes mediante la definición de nanocontactos de diferente geometría y tamaño. Para alcanzar la definición de nanocontactos de metal noble se llevaron a cabo distintos procesos de nanofabricación. Por un lado se utilizó la técnica de FIB con la que obtuvimos mesetas de metal noble sobre la superficie del LCMO de hasta 250 nm de diámetro. Por otro lado se utilizó la técnica de nanostencil con membranas de 180 nm de grosor nanopatroneadas con FIB. Esta técnica resultó ser menos agresiva con la superficie de los óxidos complejos y obtuvimos mesetas de metal noble de hasta 200 nm de diámetro.

Mediante el estudio de las curvas $I(V)$ en nanocontactos de LCMO/metal noble (Au, Pt) constatamos la existencia de una barrera superficial aislante para capas finas vírgenes de LCMO/LAO. La conducción a través de esta barrera presenta características típicas de un proceso de efecto túnel. Mediante el ajuste de las curvas $I(V)$ utilizando el modelo de Simmons hemos derivado valores para la capa aislante que concuerdan muy bien con los obtenidos para la capa no-magnética deducida a través de estudios magnéticos.

También hemos constatado como esta capa aislante puede ser reducida drásticamente mediante tratamientos térmicos en atmósfera ambiente. El origen de esta capa aislante puede estar relacionado con la presencia de Mn^{2+} en las proximidades de la superficie de las muestras y que ha sido detectado mediante XAS.

Se ha observado un envejecimiento de las capas finas de LCMO vírgenes al ser sometidas a atmósfera ambiente durante varios meses. En particular este envejecimiento se refleja en un aumento de la resistencia superficial de las heteroestructuras a medida que su tiempo de exposición al aire aumenta. Si bien este efecto es muy acusado en las capas finas de LCMO/ LAO vírgenes, en el sistema LCMO/ STO, este envejecimiento es menor. Este efecto se puede correlacionar con las medidas XAS ¹ realizadas sobre estas muestras donde se observa un aumento del contenido del ión Mn^{2+} en la superficie del LCMO a medida que el tiempo de exposición al aire aumenta. Este efecto es el responsable que en el caso del LCMO/ LAO, obtengamos una capa muerta magnéticamente tan gruesa en la superficie.

Por otro lado, hemos puesto de manifiesto como el envejecimiento observado en las heteroestructuras de LCMO se ve muy reducido al proteger estas superficies con un recubrimiento de STO.

A partir del análisis de las curvas $I(V)$ de estas heteroestructuras Au/ STO/ LCMO/ STO mediante el modelo de Simmons para voltajes intermedios se obtienen valores de la energía de la barrera de STO de aproximadamente 0.6 eV, en muy buen acuerdo con los valores publicados por otros autores. Sin embargo, las anchuras de barreras ajustadas presentan una contribución extra de aproximadamente 1.3 nm respecto a las nominales. Esto nos indica que en la interfase del LCMO con el STO aparece una capa aislante.

¹ S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, Ll. Abad, Ll. Balcells, A. Cavallaro, B. Martinez. *Physical Review B*, **73**, 104402 (2006). S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, Ll. Abad, Ll. Balcells and B. Martinez. *Enviado a PRB* (2007).

Finalmente se trató de desarrollar un dispositivo magnético basado en manganita y en la magnetorresistencia anisotrópica. Si bien el proceso litográfico con resinas estuvo bien optimizado, desgraciadamente no ocurrió lo mismo para los procesos de grabado del LCMO. Esto impidió las medidas de transporte posteriores y por tanto es todavía necesario un mayor esfuerzo para la consecución del objetivo final.

PRESECTIVAS

La más que probable implantación de nuevos dispositivos magnetoelectrónicos basados en el espín del electrón parece un echo innegable y en permanente expansión. En este sentido las manganitas pueden tener un papel destacado gracias a su carácter semimetálico. Sin embargo, el conocimiento y control de los mecanismos de crecimiento en estos materiales está en sus estadios iniciales y distan mucho de estar bien establecidos. Así mismo, el papel de la tensión estructural derivada del desacoplo de parámetros de red con los sustratos esta aun por determinar y controlar en su totalidad.

Por otra parte, los mecanismos de nanofabricación, perfectamente establecidos para los semiconductores (Silicio y derivados), presentan serias dificultades cuando se intenta el traslado directo a los óxidos complejos. Este cuello de botella tecnológico ha dificultado mucho el avance en la implementación de dispositivos basados en estos óxidos, quedando patente la necesidad de una investigación específicamente dedicada a este tema.

Finalmente, me gustaría destacar que los efectos de interfase y superficie han resultado ser muy importantes en estos óxidos complejos, lo que obliga a realizar estudios más profundos con el fin de ser capaces y aprovechar las potencialidades que ofrecen y que los estudios preliminares han permitido entrever.

Anexo

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A.1.- Introducción

A.2.- Crecimiento de capas finas

A.2.1.- Pulverización catódica por radio frecuencia (RF- sputtering).

A.2.1.1.- Ventajas e inconvenientes de la pulverización catódica (en particular de la RF)

A.2.2.- Modos de crecimiento de capas finas.

A.3.- Técnicas de caracterización estructural

A.3.1.- Difracción de rayos X.

A.3.1.1.- Barridos en Theta-2Theta

A.3.1.2.- Barridos en área, mapas en el espacio recíproco (Q-plots)

A.3.1.3.- Reflectometría de rayos X a bajo ángulo (XRR)

A.3.2.- Microscopia de fuerzas atómicas (AFM)

A.3.2.1.- Modo de contacto

A.3.2.2.- Modo de no-contacto

A.3.2.3.- Modo de contacto intermitente

A.3.2.4.- Modo de sensibilidad de corriente (*Current Sensing*) y curvas I/V

A.3.3.- Microscopia electrónica de transmisión

A.4.- Espectroscopia de absorción de rayos X

A.4.1.- Total electrón yield (TEY)

A.4.2.- Fluorescente yield (FY)

A.5.- Caracterización magnética y de transporte

A.5.1.- Caracterización magnética (SQUID)

A.5.2.- Caracterización eléctrica (PPMS)

A.6.- Técnicas de litografía

Anexo

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A.1.- Introducción

En este anexo se presentan las técnicas experimentales más relevantes utilizadas a lo largo de esta tesis y los principios físicos fundamentales en las que se basan.

La preparación y caracterización de capas finas con propiedades magnéticas requiere la utilización de gran número de técnicas experimentales, tanto de crecimiento y caracterización estructural como de caracterización magnética y de transporte. Este capítulo se divide en cuatro grandes bloques. El primero está dedicado a la descripción de la técnica de crecimiento utilizada; la pulverización catódica por radiofrecuencia y los modos de crecimiento de capas finas. En el segundo bloque se describen las técnicas utilizadas para la caracterización estructural de las capas finas de manganita como la microscopía de fuerzas atómicas (AFM), la difracción de rayos X (XRD) o la microscopía electrónica de transmisión (TEM). En el

tercer bloque se presentan las técnicas de caracterización magnéticas y de transporte utilizadas en esta tesis y el último bloque esta dedicado a la descripción de algunas de la técnicas de litografía manejadas para la definición de nanoestructuras sobre la superficie de óxidos complejos.

A.2.- Crecimiento de capas finas

La técnica que se utilizó para el crecimiento de todas las capas finas de manganita presentadas en esta tesis fue la pulverización catódica por radio frecuencia o RF sputtering. Esta técnica permite el crecimiento a ritmos lentos y controlables y se lleva a cabo en alto vacío, lo que evita en gran medida la contaminación de las muestras.

A.2.1.- Pulverización catódica por radio frecuencia (RF- sputtering).

Las capas finas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, objeto de estudio de esta tesis, fueron crecidas por la técnica de pulverización catódica por radio frecuencia (RF sputtering) en uno de los dos equipos de que dispone el *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB-CSIC). Este método es uno de los más utilizados para el crecimiento de metales puros, aleaciones o, como en nuestro caso, óxidos complejos.

Esta técnica consiste en la erosión de átomos de la superficie de un blanco estequiométrico de algunos milímetros de grosor. Esta erosión se realiza con la ayuda de un gas de trabajo ionizado por radiofrecuencia (13.56 MHz), en nuestro caso Argón/ Oxígeno puesto que el Argón un gas fácilmente ionizable, no es reactivo inhibiendo la formación de compuestos en la superficie del blanco y tiene una masa suficientemente elevada. Por otro lado, el oxígeno solamente juega un papel de oxidación de la capa en formación a medida que esta crece.

Una vez se ha generado el plasma y es estable el material irá creciendo lentamente sobre un sustrato situado a unos pocos centímetros del blanco (en nuestro caso a 6 cm i a un ritmo de crecimiento de aproximadamente 2 Å/min).

Tal como muestra la figura A.1, y después de un transitorio de algunas fracciones de segundo, se genera una tensión negativa a la altura del blanco (*target*) y los iones de Argón se ven acelerados hacia el blanco debido al campo eléctrico asociado a esta tensión. Los blancos van alojados sobre los cañones tipo magnetrones, éstos se utilizan para aumentar la densidad de Ar^+ , incrementando así el ritmo de erosión y, por tanto, la velocidad de crecimiento de la capa fina. Los magnetrones cuentan un

sistema de imanes concéntricos que generan un campo magnético en las inmediaciones del blanco. La orientación entre el campo magnético y el eléctrico, obliga a los iones a permanecer en una trayectoria cerrada dentro del blanco, tal como ilustra la imagen siguiente:

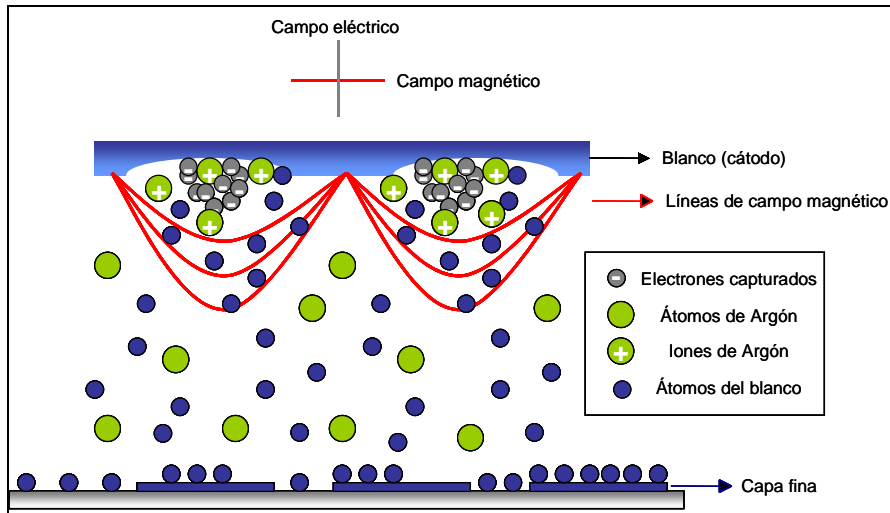


Fig. A.1.- Corte transversal de un pulverizador catódico por radiofrecuencia planar.

En la cámara de crecimiento del ICMAB, figura A.2, el control tanto de los controladores, la lectura de las variables (presión, temperatura, velocidad de la bomba turbomolecular, encendido/ apagado de las bombas de vacío, entrada de gases, alimentación de los magnetrones...) y la interacción de los diferentes elementos del sistema se realiza a través de un programa en lenguaje Labview.

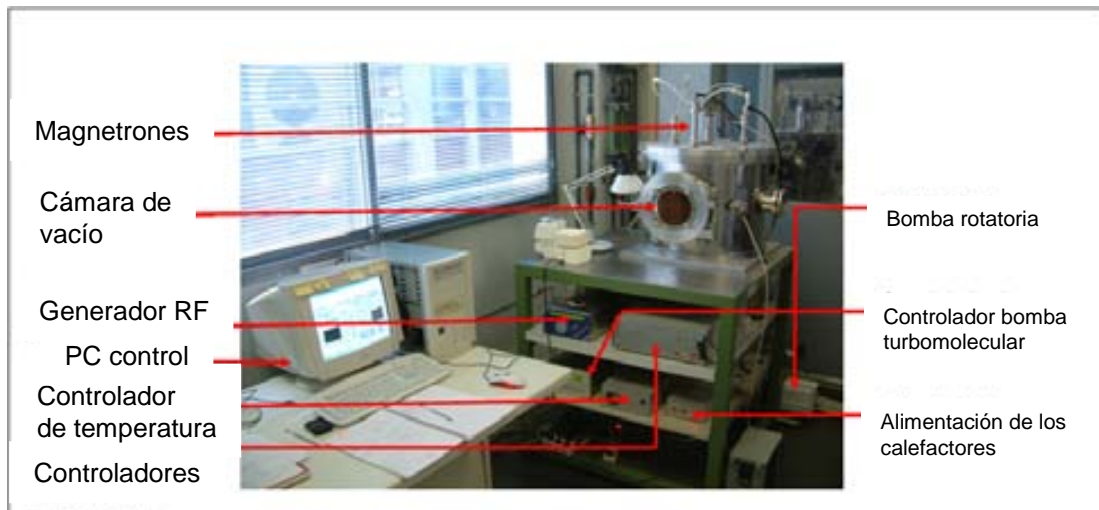


Fig. A.2.- Fotografía de la cámara de pulverización catódica RF del ICMAB con todos sus elementos.

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

- Colocación del sustrato dentro de la cámara de vacío, enganchado sobre una platina de níquel con epoxy de plata (con un tratamiento térmico a 280° C para

evaporar los componentes orgánicos de la epoxy) para asegurar una buena conductividad térmica sustrato-calefactor y poder alcanzar la temperatura de trabajo (700 – 800° C).



Fig. A.3.- Detalle del proceso de crecimiento donde se observa el calefactor incandescente (hilo de Cántal o Thermocoax comercial) y el plasma generado en el magnetrón.

□ Las condiciones necesarias de presión para el crecimiento de las capas finas se obtienen a partir de una bomba rotatoria a paletas y una bomba turbomolecular. Una vez alcanzado el vacío primario (10^{-2} torr) con la bomba rotatoria, se podrá poner en marcha la bomba turbomolecular que permitirá alcanzar vacíos de hasta 10^{-7} torr. Entonces la primera fase del crecimiento de las capas finas consiste en alcanzar una presión lo suficientemente baja en la cámara de vacío para evitar la presencia de impurezas que puedan afectar a la calidad final de las capas finas. Estas impurezas pueden ser de distinta naturaleza: impurezas como el vapor de agua, el dióxido de carbono o residuos orgánicos presentes en la atmósfera. La presión requerida para este fin es de $2 \cdot 10^{-6}$ torr mantenida durante 30 minutos.

□ La segunda fase del crecimiento consiste en calentar el sustrato hasta la temperatura de depósito (800° C) e introducir los gases de trabajo (Ar 80%/ O₂ 20%) dentro de la cámara para, conjuntamente con la velocidad de la turbomolecular (9000 rpm) alcanzar la presión de crecimiento óptima (330 mtorr en nuestro caso).

□ Una vez sea estable esta presión se procederá a la limpieza del blanco (pre-sputtering) durante 30 minutos. Primeramente habrá que crear el plasma, en nuestro caso a una potencia de 15 W.

□ Una vez crecida la capa del grosor deseado (por calibración por tiempo; ver apartado A.3.1.3), se pararan las bombas de vacío y se llenará la cámara de oxígeno hasta 350 torr para proceder a un recocido in situ de las capas de una hora que mejorará sus propiedades cristalográficas y magnéticas.

□ Finalmente, la temperatura del calefactor bajará hasta llegar a temperatura ambiente y podremos romper el vacío en la cámara con nitrógeno y extraer la muestra.

□ Posteriormente a la extracción de la muestra de la cámara de vacío, en alguno de los casos, se procederá al recocido ex situ de las muestras en atmósfera de aire. Este será uno de los objetos de estudio de este trabajo.

A.2.1.1.- Ventajas e inconvenientes de la pulverización catódica (en particular de la RF)

Ventajas

- Buena adherencia de la capa fina 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 finas de buena calidad.

Inconvenientes

- Ritmo de crecimiento lento.
- Utilización de una pequeña parte del blanco pues la zona de erosión se encuentra localizada en un anillo.
- Necesidad de trabajar a altas presiones.

A.2.2.- Modos de crecimiento de capas finas.

Los modos de crecimiento básicos que, habitualmente, se dan en crecimiento de capas finas son:

Capa a capa: es un crecimiento que se realiza capa a capa, siguiendo la estructura de terrazas y escalones del sustrato. El adátomo que llega a la superficie del sustrato se coloca en el medio del escalón y, a partir de ahí, va creciendo la

estructura en forma 2D hasta la completa coalescencia entre los diferentes niveles de capa (ver figura A.4 (a)).

Volmer-Weber: Es un crecimiento que se realiza a partir de la nucleación de islas, se produce, pues en 3 dimensiones y cada isla puede contener varias capas atómicas. La capa completa se obtiene por coalescencia de estas islas cuando unas entran en contacto con las otras (ver figura A.4 (b)).

Stranski-Krastanow: Es un modo de crecimiento intermedio a los dos anteriores, contiene una etapa de crecimiento 2D y una consecutiva de crecimiento 3D (ver figura A.4 (c)).

Step-flow: El método step flow es otro método de crecimiento tipo 2D donde los adátomos se depositan en el escalón y la capa atómica crece a partir del escalón (ver figura A.4 (d)).

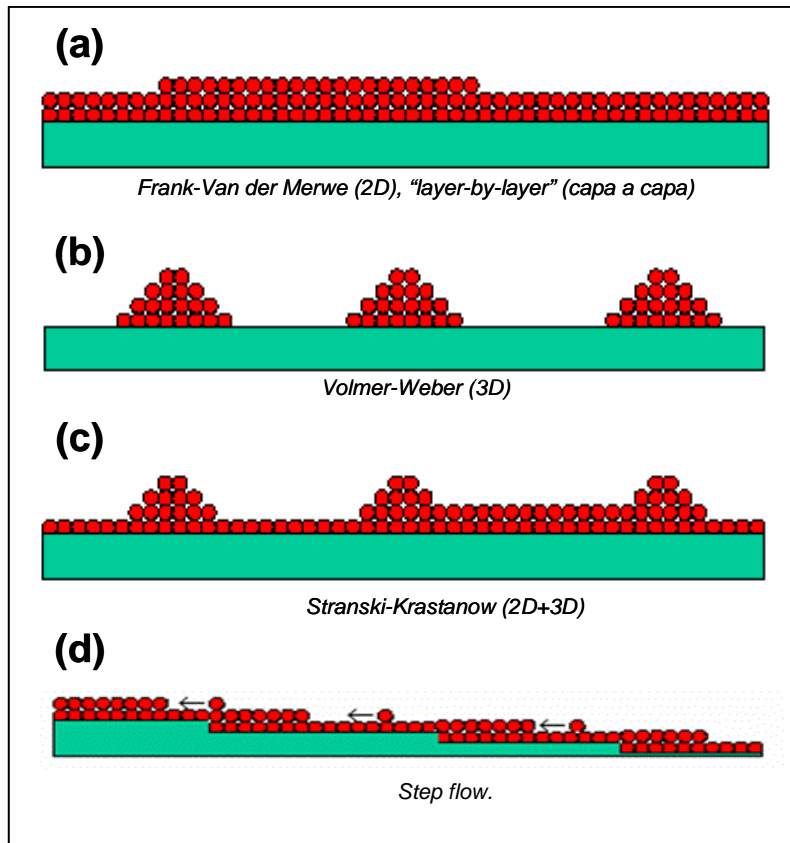


Fig. A.4.- Modos de crecimiento. (a) Modo de capa a capa. (b) Modo de 3D. (c) Modo de Stranski-Krastanow y (d) Modo de step flow.

A.3.- Técnicas de caracterización estructural

Una parte fundamental de esta tesis es la caracterización morfológica y estructural de las capas finas estudiadas. A continuación se presentan algunas de estas técnicas utilizadas.

A.3.1.- Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X se ha convertido en una de las técnicas imprescindibles en ciencia de materiales desde su descubrimiento en 1912 por Laue, Friedrich y Knipping y el desarrollo que realizaron posteriormente W. H. Bragg y W. L. Bragg. Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre los 0.5 y 100 Å, o sea en el espectro electromagnético, se encuentran entre la radiación alfa y la ultravioleta. Dado que λ_x es de un tamaño comparable a las distancias interatómicas, los rayos X, son una herramienta ideal para estudiar la estructura cristalina de los materiales.

Esta técnica de caracterización nos ha permitido obtener información sobre la calidad estructural de las muestras de LCMO, en particular presentaremos los distintos tipos de medidas que realizamos para obtener los distintos parámetros relevantes a la hora de caracterizar una capa fina. Por un lado los barridos en Theta- 2Theta y los mapas en el espacio recíproco y por otro lado la reflectometría de rayos X a bajo ángulo de incidencia.

A.3.1.1.- Barridos en Theta-2Theta

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada en esta tesis para la determinación de los parámetros de celda en el plano (**a** y/o **b**) y el parámetro fuera del plano (**c**) de cada una de las muestras presentadas.

Los barridos en Theta-2Theta nos permiten calcular el parámetro de celda fuera del plano. Estas medidas se llevaron a cabo en el Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB) en un difractómetro Rigaku Rotaflex RU-200B y los difractogramas de más alta resolución se llevaron a cabo en los Serveis Científic-Tècnics (SCT-UB) de la Universitat de Barcelona con un equipo de cuatro círculos MRD de Philips de la misma manera que los barridos en área o q-plots.

El difractómetro del ICMAB dispone de un monocromador secundario de grafito que se coloca entre la muestra y el detector, de manera que la radiación K_β queda filtrada. Por el contrario, en el difractómetro MRD no existe tal monocromador.



Fig. A.5.- MRD de Phillips de los SCT de la UB

El difractómetro utilizado en los SCT (figura A.5) permite trabajar en configuración simétrica en la que los planos de difracción son paralelos a la superficie de la muestra tal como se muestra en la figura A.6.

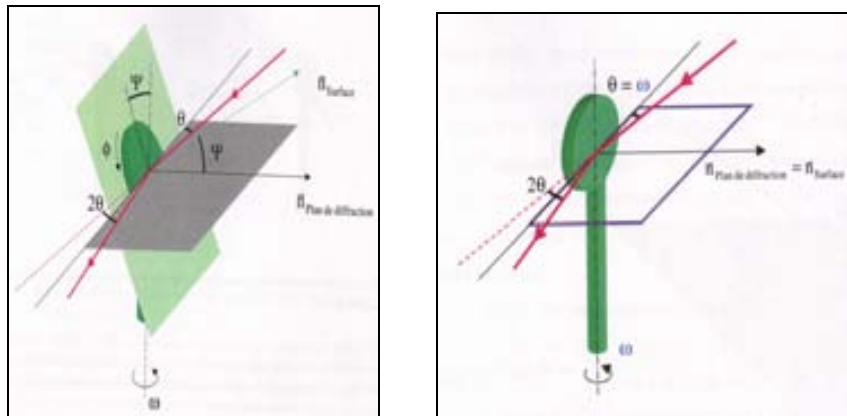


Fig. A.6.- (Izquierda) Esquema de los ángulos de medida del difractómetro de 3 círculos. (Derecha) Esquema de la geometría utilizada.

Donde ω es el ángulo que forma el haz incidente con la dirección correspondiente a la intersección de la superficie de la muestra y el plano de difracción.

La geometría simétrica implica que $\Psi = 0$, y como $\Psi = \theta - \omega$, entonces $\theta = \omega$, lo que significa que el ángulo incidente es el mismo que el ángulo de difracción.

El plano difractará si θ satisface la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Donde d_{hkl} es la distancia entre los planos (hkl) y λ la longitud de la onda del haz incidente.

Como el sustrato es un monocristal con orientación (001), en el difractograma solo aparecerán los picos correspondientes a las reflexiones del tipo (00l) ya que la

capa fina de manganita crece sobre él epitaxialmente. Por tanto con los difractogramas θ - 2θ podremos determinar el parámetro de celda fuera del plano (**c**) pero no tendremos información sobre el parámetro de celda en el plano (**a**).

A.3.1.2.- Barridos en área, mapas en el espacio recíproco (Q-plots)

En el equipo MRD de Phillips es posible realizar barridos en área para la determinación de los parámetros de celda en el plano que nos permitirán estudiar el estado de tensiones de las capas finas. Un ejemplo se muestra en la figura A.7.

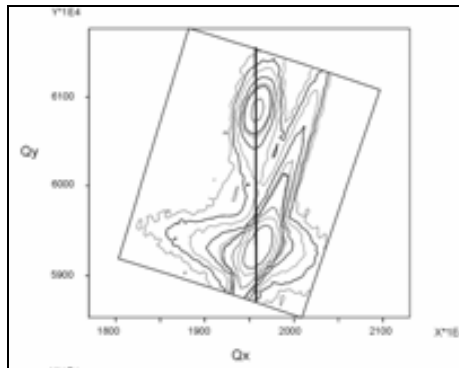


Fig. A.7.- Barrido en área de una muestra de LCMO-STO (001) de 50 nm de grosor. Se puede observar como los dos picos aparecen en la misma Q_x , lo que indica que la capa está totalmente tensionada sobre el sustrato.

Si los picos correspondientes a la capa y el sustrato aparecen en el mismo valor de q_x (proyección del vector de onda q en la superficie de la muestra) en el mapa de espacio recíproco (ver figura A.7) podremos decir la capa ha crecido tensionada sobre el sustrato y que ambos tienen el mismo parámetro de celda en el plano.

Se realizaron los barridos en área en la reflexión (1 0 3), orientando el sustrato en ω , en ϕ , en Ψ y finalmente en 2θ - ω . Una vez el sustrato está orientado se procede a la orientación de la capa fina de LCMO, para este fin se mantienen fijas ϕ y Ψ .

Cálculo de los parámetros de celda de la lámina fina

Los valores teóricos de q_x y q_y para el sustrato cumplen las siguientes expresiones:

$$q_x^{\text{teórico}}^{\text{SUSTRATO}} = \frac{1 \cdot \lambda}{2 \cdot a} \qquad q_y^{\text{teórico}}^{\text{SUSTRATO}} = \frac{3 \cdot \lambda}{2 \cdot c}$$

$$q_x^{\text{capa}} = \frac{2 \cdot q_x^{\text{SUSTRATO}}}{\lambda} \qquad q_y^{\text{capa}} = \frac{2 \cdot q_y^{\text{SUSTRATO}}}{\lambda}$$

Los valores de q_x y q_y de la capa:

$$c = \frac{1}{a^*} = \frac{3}{q_y^{capa}}$$

Teniendo en cuenta la relación espacio recíproco- real podremos concluir que los valores de los parámetros de celda en el plano de la capa fina:

$$a = \frac{1}{c^*} = \frac{1}{q_x^{capa}}$$

Relación entre el espacio recíproco y el espacio de difracción. Unidades r.l.u.

El vector recíproco:

$$\mathbf{Q} = Q_x \mathbf{u}_{\parallel} + Q_z \mathbf{u}_{\perp}$$

$$Q_x = Q \sin \phi ; Q_z = Q \cos \phi$$

$$\text{donde } \phi = \theta - \omega$$

La relación entre los vectores recíprocos y los ángulos de medida se puede expresar de diversas maneras; todas ellas equivalentes:

$$\frac{1}{2}\lambda Q_x = \sin \theta \sin \phi = \sin \theta \sin(\theta - \omega) = \frac{1}{2}[\cos(\theta - \phi) - \cos(\theta + \phi)] = \frac{1}{2}[\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)]$$

$$\frac{1}{2}\lambda Q_z = \sin \theta \cos \phi = \sin \theta \cos(\theta - \omega) = \frac{1}{2}[\sin(\theta - \phi) + \sin(\theta + \phi)] = \frac{1}{2}[\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)]$$

En el PC-MRD, las coordenadas del espacio recíproco se expresan en unidades de $2/\lambda$ que se denominan r.l.u. (*reciprocal lattice units*), o sea: $\mathbf{r.l.u.} = 2/\lambda[\text{\AA}]$. Entonces, la conversión de r.l.u. \AA^{-1} (unidad habitual del espacio recíproco en cristalografía) es:

$$Q_i [\text{\AA}^{-1}] = (2/\lambda) Q_i [\mathbf{r.l.u.}]$$

Así, en $\mathbf{r.l.u.}$, las coordenadas recíprocas vienen dadas por:

$$Q_x [\mathbf{r.l.u.}] = \sin \theta \sin \phi = \sin \theta \sin(\theta - \omega) = \frac{1}{2}[\cos(\theta - \phi) - \cos(\theta + \phi)] = \frac{1}{2}[\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)]$$

$$Q_z [\mathbf{r.l.u.}] = \sin \theta \cos \phi = \sin \theta \cos(\theta - \omega) = \frac{1}{2}[\sin(\theta - \phi) + \sin(\theta + \phi)] = \frac{1}{2}[\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)]$$

A.3.1.3.- Reflectometría de rayos X a bajo ángulo (XRR)

La reflectometría de rayos X a bajo ángulo fue utilizada en este trabajo para determinar tanto el grosor como la rugosidad de capas finas o heteroestructuras.

La física implicada en la reflectometría de rayos X es la de la interferencia entre la luz reflejada entre las distintas intercaras presentes en una capa fina (con densidades electrónicas diferentes) y la reflejada por la superficie tal como se muestra en la figura A.8.

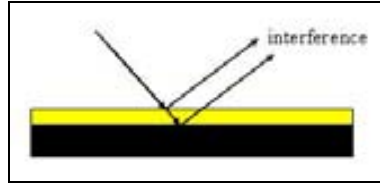


Figura A.8.- Esquema de las posibles reflexiones en una capa fina.

Estas medidas se llevaron a cabo en el ICMAB en un equipo Rigaku Rotaflex RU-200B. La geometría de medida utilizada para esta técnica fue la que se muestra en la figura A.9.

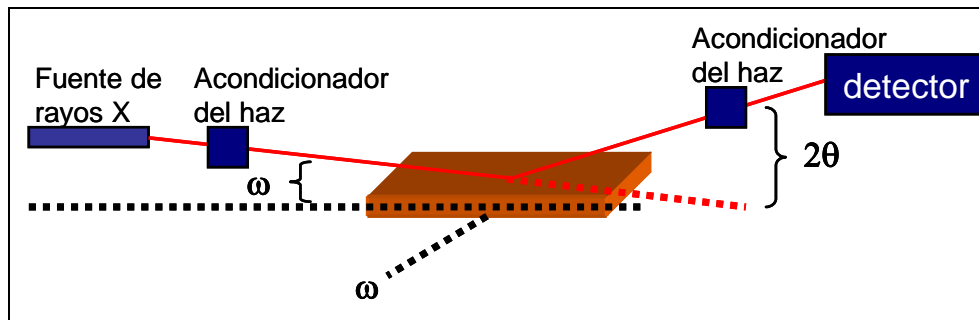


Figura A.9.- Esquema del montaje experimental para realizar medidas de RXX a bajo ángulo.

Primeramente se busca la reflexión de la superficie de la muestra con la realización de una Rocking (barrido en ω) a muy bajo ángulo. Posteriormente, se realiza un barrido $\theta - 2\theta$ a baja incidencia del haz. A partir de un cierto ángulo (ángulo de Bragg) se medirá una intensidad oscilatoria en el detector, el período de estas oscilaciones será inversamente proporcional al grosor de la capa y los máximos de estas oscilaciones seguirán la relación:

$$\sin^2(\theta_n) = \sin^2(\theta_p) + n^2 \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2$$

Donde θ_n corresponde a la posición de cada uno de los máximos de la intensidad reflejada mientras que θ_p es el ángulo a partir del cual hay detección, n es el orden del pico, λ es la longitud de onda incidente i d es el grosor de la capa.

A modo de ejemplo se muestran dos reflectometrías a bajo ángulo ($< 3^\circ$). Por un lado de una capa fina de LCMO de 45 nm de grosor crecida sobre STO (001) y su ajuste con el paquete *XOP-IMD* (figura A.10 (derecha)) y por otro lado de una tricapa de LCMO/STO/LCMO sobre STO (figura A.10 (izquierda)), donde se observan las modulaciones producidas por cada una de las capas de la heteroestructura y de donde se pueden extraer tanto el grosor de las diferentes capas como la RMS.

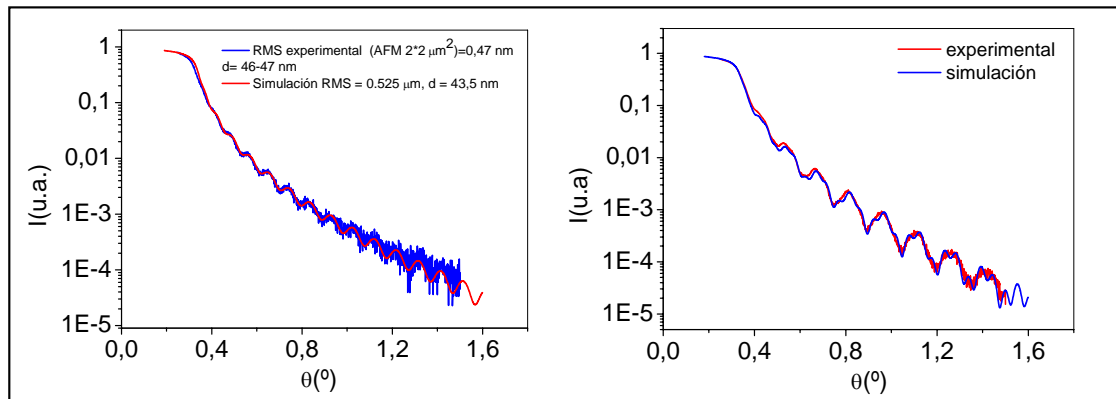


Figura A.10.- (Derecha) Reflectometría a bajo ángulo para una muestra de LCMO- STO (001) (azul) y simulación de la curva con el paquete *XOP IMD* (rojo). Hacer notar la alto acuerdo entre los valores de la extrapolación directa y la simulación. **(Izquierda)** Reflectometría a bajo ángulo para una muestra de LCMO-STO-LCMO- STO (001) (rojo) y simulación de la curva con el paquete *XOP IMD* (azul). Hacer notar la alto acuerdo entre los valores de la extrapolación directa y la simulación.

A.3.2.- Microscopia de fuerzas atómicas (AFM)

El microscopio de fuerzas atómicas o AFM (atomic force microscopy) es un instrumento mecánico-óptico capaz de detectar fuerzas a nivel atómico (del orden de los nN) a través de la medida de la deflexión de una micro-palanca sobre la que se coloca una punta extremadamente afilada. Esta punta suele tener un radio de curvatura típico de unos 10 nm y esta fabricada generalmente en Si o $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}$, además se puede mover en las tres direcciones del espacio mientras que se va escaneando la superficie de la muestra. El AFM nos permite, pues, el estudio topográfico de superficies conductoras, aislantes, orgánicas e inorgánicas con resolución atómica y molecular, tanto en aire, en líquido o ultra alto vacío (UHV). Por otro lado también es capaz de dar idea sobre las distintas fases presentes en la superficie de las muestras según sea la diferencia de dureza entre una zona y otra de la superficie.

Todas las medidas de microscopia de fuerzas atómicas fueron realizadas bien en los SCT-UB como en el *ICMAB* con los equipos Nanoscope II y Molecular Imagine PicoSPM (figura A.11 (izquierda)).

Un AFM se compone, básicamente, de un *cantilever* (micro-palanca) con una punta y un piezoeléctrico que permite mover la punta en las tres direcciones del espacio; (x,y) para barrer la superficie de la muestra y z para acercarle la punta y seguir su perfil (figura A.11 (derecha)). La fuerza atómica, evidente cuando la punta se encuentra muy próxima a la superficie, se detecta a través de la torsión de la micro-palanca. La dirección del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambiará con la torsión del mismo. Detectando esta variación en la dirección con un fotodiodo y un proceso de realimentación podremos, pues, generar una imagen de topografía de la muestra.

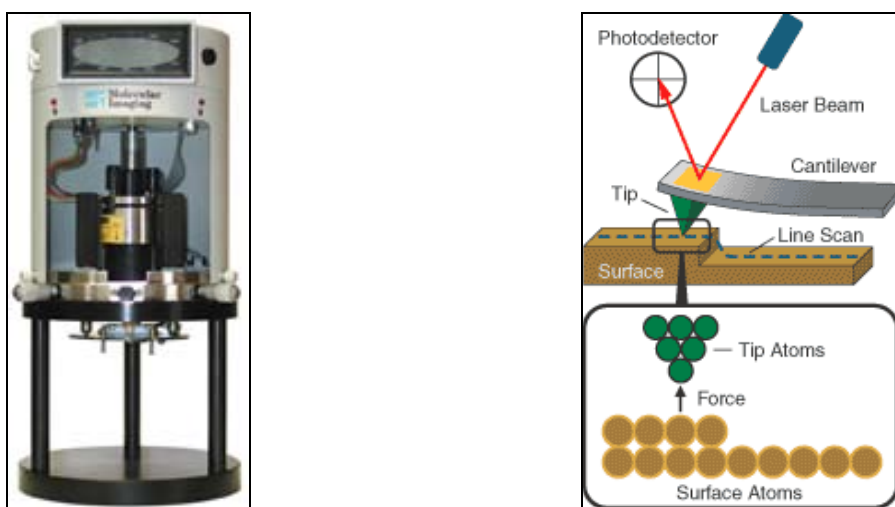


Figura A.11.- (Izquierda) AFM del ICMA B capaz de trabajar en modo contacto, contacto intermitente y tapping así como realizar medidas en sensibilidad de corriente (Current Sensing). (derecha) Principio de funcionamiento de un AFM donde se observa la deflexión del cantilever y la consiguiente variación en la detección del fotodiodo.

Este instrumento no necesita de una preparación especial de las superficies de las muestras, pero, evidentemente, es necesario que la superficie a observar esté lo suficientemente limpia para que ningún residuo quede alojado en la punta durante la medida. El procedimiento habitual de limpieza, en el caso que sea necesario, de las muestras de LCMO es:

- Sumergir la muestra en acetona y mantenerla unos minutos (de 2 a 5) en el baño de ultrasonidos (US).
- Sumergir la muestra en etanol y mantenerla unos minutos en el baño de US.
- Sumergir la muestra en isopropanol y mantenerla unos minutos en el baño de US.
- Secar la superficie de la muestra con N_2 .

Cabe hacer notar un aspecto importante en la limpieza de las muestras; Las muestras litografiadas o con mesetas de metal noble en su superficie (ver capítulo 8) no podrán ser limpiadas ni con este método ni con ningún otro puesto que los motivos podrían sufrir falta de adhesión.

Dependiendo de la técnica de trabajo de los piezoeléctricos (movimiento de la muestra respecto a la punta), el AFM puede trabajar en distintos regímenes: Contacto, no contacto y *tapping*.

A.3.2.1.- Modo de contacto

En el modo contacto, la repulsión entre el cantilever y la muestra se mantiene constante. De la intensidad de la retroalimentación se extrae la altura topográfica. Se trabaja en contacto punta-superficie de la muestra y con puntas blandas con el fin de no erosionar ni rallar la superficie (ver figura A.12). Las variaciones sufridas por el cantilever debidas a las fuerzas repulsivas son compensadas por el desplazamiento del piezoeléctrico en z.

Para determinadas muestras y con este método de medida se pueden conseguir resoluciones atómicas o moleculares con puntas de Nitruro de Silicio.

A.3.2.2.- Modo de no-contacto

En el modo de no contacto, la punta se sitúa a unos 50-150 Å de la superficie de la muestra y, por tanto, son las fuerzas atractivas de Van der Waals las que actúan sobre la punta y el cantilever. En este caso se mide el cambio de amplitud, fase o frecuencia de oscilación de la punta en relación a la morfología de la muestra creando la imagen topográfica de la superficie.

A.3.2.3.- Modo de contacto intermitente

En el modo de contacto intermitente se utilizan puntas de Silicio más finas que las convencionales de Nitruro de Silicio que permiten obtener imágenes superficiales de más alta resolución pues con ellas se obtiene mayor resolución lateral. En este modo de trabajo del AFM, la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino que se encuentra en contacto intermitente o discreto. (ver figura A.12),

de esta manera la fricción entre la muestra y la punta es menor. En este método de trabajo es posible obtener resolución atómica.



Figura A.12.- (Izquierda) Modo contacto. (Derecha) Modo de contacto intermitente.

Con esta técnica es posible calcular la rugosidad superficial de las muestras. Esta se caracteriza habitualmente por dos parámetros:

- La **Rugosidad media** se calcula como:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - Z)^2}$$

Siendo z_i la altura del punto (x,y), N el número de puntos de la medida y Z viene definida por:

$$Z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - Z)$$

- La **distancia pico-valle**, informa de la diferencia de altura entre el punto más alto y más bajo de la superficie medida.

La mayoría de medidas topográficas de este trabajo se realizaron en modo tapping con barridos de 20x20 μm y 2x2 μm .

A.3.2.4.- Modo de sensibilidad de corriente (*Current Sensing*) y curvas I/V

En el modo de trabajo de sensibilidad de corriente de un AFM se utiliza una punta conductora, ya sea con recubrimiento de Platino o, como en nuestro caso, con recubrimiento de diamante dopado con Boro.

El microscopio de fuerzas atómicas del ICMAB permite la aplicación de una diferencia de tensión de -10 a 10 V entre la superficie de la muestra y la punta, midiendo la corriente que circula a través de las dos y obteniendo una imagen topográfica y un mapa de corriente simultáneamente.

El montaje experimental utilizado para la serie de medidas de *Current Sensing* presentadas en este trabajo fue el que se muestra en la figura A.13.

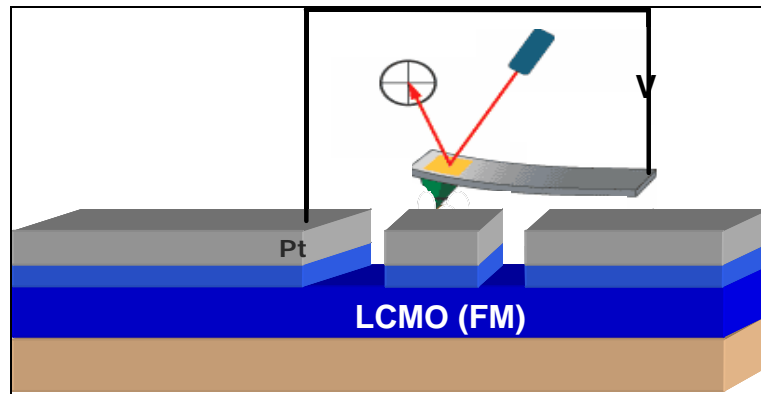


Figura A.13.- Montaje experimental utilizado para las medidas de corriente en capas finas de manganita.

Las medidas de corriente en función de la tensión aplicada (I/V) (corriente/voltaje) se realizaron posicionando la punta conductora en un punto determinado de la imagen de topografía y aplicando una diferencia de tensión de, como máximo, $\pm 10V$, según sea la resolución deseada.

Finalmente, comentar que ligeras modificaciones de un AFM convencional pueden permitir medir el estado de paredes de dominio en una muestra magnética si la punta de medida ha estado recubierta con un material magnético (MFM: microscopia de fuerzas magnéticas). También se pueden fabricar patrones de dimensiones nanométricas a partir de oxidación local o de deformaciones aplicando una alta fuerza a la punta una vez en contacto con la muestra a nanolitografiar.

A.3.3.- Microscopia electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión se compone de un filamento que genera un haz de electrones que es acelerado por un alto voltaje. Los electrones se ven acelerados a través de una columna que es mantenida a alto vacío (10^{-5} - 10^{-7} mbarr). Mediante un conjunto de lentes magnéticas condensadoras el haz es focalizado y atraviesa una lámina extremadamente delgada (100 nm aprox.) del material a analizar y previamente preparada. Tras atravesar la muestra, parte del haz es transmitido y parte es difractado. Dependiendo de la configuración de las lentes intermedias y proyectoras, se puede obtener una imagen directamente de la lámina o de su patrón de difracción.

Para la realización de las medidas de microscopia electrónica presentadas en esta tesis se utilizaron dos equipos.

El equipo de los SCT de la UB es un JEOL 2010F capaz de trabajar a 200 KV. Estas medidas se han realizado en el marco de una colaboración con la Dra Francesca Peiró y la doctoranda Sònia EStradé del departamento de electrónica de la universidad de Barcelona

El otro equipo con el que se obtuvieron imágenes de microscopia electrónica fue el microscopio electrónico de transmisión STEM VG HB501UX operando a 100 kV y equipado con un corrector de aberración de *Nion*. Además dispone de un detector angular de alto ángulo y campo oscuro (HAADF) con el que la intensidad medida es proporcional al cuadrado del número atómico del espécimen (contraste Z^2). Por tanto, los elementos más pesados se muestran en las imágenes como más brillantes que los elementos más ligeros y no necesitaremos pues la ayuda de simulaciones para interpretar la imagen resultante. Las imágenes de microscopia electrónica de transmisión y los análisis de EELS extraídos con este equipo se realizaron en el ámbito de una colaboración con la Dra. Maria Varela del Instituto Nacional de Oak Ridge de U.S.A.

A continuación definiremos conceptos importantes a la hora de comprender los distintos resultados mostrados en esta tesis:

- Imágenes en campo claro.

En este tipo de imágenes se pueden observar con claridad los defectos en la red cristalina, la presencia de distintas fases o el tamaño de grano. Se obtienen cortando el paso de los electrones difractados y obteniendo la imagen únicamente de los electrones transmitidos.

- Imágenes en campo oscuro.

Generalmente estas imágenes tienen más contraste que las de campo claro pero menos intensidad puesto que están obtenidas a partir de los electrones difractados.

- TEM de alta resolución.

En esta técnica se recombinan los haces difractados y transmitidos de manera que se produce interferencia entre ellos debido a la diferencia de fase que sufre el haz transmitido al atravesar la lámina fina. De esta manera se obtienen imágenes de más alta resolución donde los máximos y los mínimos de intensidad observados corresponden a las posiciones atómicas.

- EELS (electrón energy loss spectroscopy: Espectroscopia en pérdida de energía de electrones):

Es una técnica que permite obtener resolución química de las especies observadas. Consiste en hacer pasar a través del sistema a estudiar un haz de amplio rango de energías y estudiar el espectro de energía transmitida de forma espectroscópica.

A.4.- Espectroscopia de absorción de rayos X

La espectroscopia de rayos X (XAS: X-ray absorption spectroscopy) es una de las utilizadas en ciencia de materiales debido a que permite discernir entre los distintos componentes del material estudiado y estudiarlos separadamente pudiendo obtener información como por ejemplo los estados de valencia atómicos, distorsiones estructurales de la celda o probar la presencia de fases con orden de carga.

Si un material magnético es estudiado a partir de su interacción luz-materia, las técnicas utilizadas serán las espectroscópicas magnetoópticas. En particular si trabajamos en absorción la técnica se llama XMCD (X-ray magnetic circular dichroism) que resulta ser una técnica extremadamente potente para el estudio de materiales ferromagnéticos. Estas técnicas permiten el estudio de interfases debido a que tienen la posibilidad de variar la penetración del haz cambiando el ángulo de incidencia de los rayos X con respecto a la superficie de la muestra.

Todas las medidas de absorción de rayos X sobre manganitas presentadas en el capítulo 5 y 6 fueron realizadas en el polarímetro de rayos X del sincrotrón Bessy de Berlín en base a una colaboración con el Prof. W. Gudat. Donde se pueden realizar medidas de distinta profundidad de penetración del haz incidente. Las medidas presentadas en esta tesis han podido estar medidas de dos modos distintos: en total electron yield o fluorescente yield.

A.4.1.- Total electron yield

El modo de operación por total electrón yield consiste en la recolección de todos los electrones que fluyen de la superficie durante la medida de XAS tal como muestra la figura A.14. Esta técnica es extremadamente sensible a la superficie de la muestra.

A.4.2.- Fluorescencia

Esta técnica de detección consiste en la recolección de los fotones de fluorescencia emitidos por la muestra tal como se observa en la figura A.14. Opuestamente al TEY es una técnica más sensible al material en forma masivo puesto que depende de la penetración del haz de rayos X (entre 20 y 100 nm).

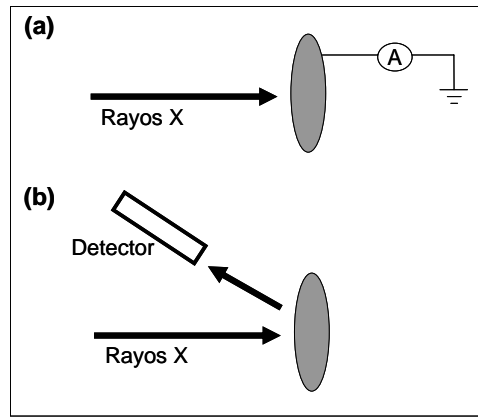


Figura A.14.- Esquema de los modos de operación en las medidas presentadas en este capítulo. (a) Total electrón yield. (b) Fluorescencia yield.

A.5.- Caracterización magnética y de transporte

Para el estudio de las propiedades magnéticas de las capas finas estudiadas en esta tesis se ha utilizado la magnetometría SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) y para la caracterización eléctrica el PPMS (*Physical Property Measurement System*), ambos de Quantum Design. En este apartado se comentaran algunas de las especificaciones de estos equipos y se describirán los procesos físicos que permiten su funcionamiento.

A.5.1.- Caracterización magnética (SQUID)

El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras de este trabajo se realizó mediante el uso de un magnetómetro SQUID de tipo RF MPMS (*Magnetic Measurement System*), modelo XL7.



Fig. A.15.- SQUID MPMS XL7 del Instituto de Ciència de Materials de Barcelona.

El magnetómetro SQUID es un instrumento analítico para el estudio de la proyección de la magnetización en la dirección del campo magnético aplicado. Se usa

para pequeñas muestras y sobre un amplio rango de temperaturas (de 1.8 a 400 K) y campos magnéticos (de -7 a 7 T).

El funcionamiento de un magnetómetro SQUID esta basado en las propiedades del anillo superconductor que contiene. Dependiendo del tipo de SQUID, este anillo puede presentar una unión débil o Josephson (SQUID RF) o dos uniones (SQUID DC). Por tanto, en su funcionamiento jugaran un papel crucial tanto el efecto Josephson como el de cuantificación del flujo magnético en un anillo superconductor.

Una unión Josephson es una región que presenta una corriente critica menor a la de las zonas superconductoras que une. Los SQUID's están fabricados para que solo permitan la entrada o salida de un cuanto de flujo magnético cada vez que en la unión se produce una transición del estado superconductor al normal. Por esta razón, un SQUID, presenta una alta sensibilidad.

El anillo del SQUID esta acoplado inductivamente a las bobinas captoras a través de un transformador de flujo (ver figura A.16 (izquierda)), de tal forma que las variaciones de flujo generadas por la presencia de la muestra colocada entre las bobinas captoras son automáticamente detectadas por el SQUID. Con un proceso de retroalimentación se compensará esta variación de flujo para mantener el SQUID en el estado inicial.

El circuito eléctrico y la señal generada por el sistema en función del desplazamiento de la muestra a través de las bobinas captoras es el que se muestra en la figura A.16 (derecha).

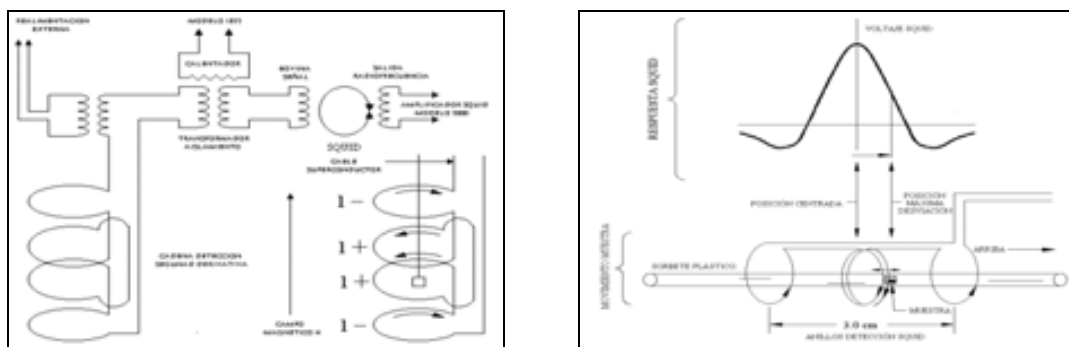


Fig. A.16.- (Izquierda) Estructura del sistema de detección del SQUID. **(Derecha)** Respuesta del sistema MPMS al desplazamiento de un dipolo por el interior de las bobinas captoras

Para medir magnetizaciones se puede aplicar un campo magnético en la dirección de desplazamiento de la muestra y perpendicular a las bobinas captoras.

En este trabajo utilizaremos el SQUID para medir propiedades magnéticas de las muestras como la temperatura de Curie (T_C ; Temperatura de transición de ferromagnético a paramagnético) o la magnetización de saturación.

A.5.2.- Caracterización eléctrica (PPMS)

El estudio de las propiedades de transporte, resistividad y medidas de efecto Hall de las muestras se realizó en el ICMAB, mediante el uso de un equipo PPMS) MPMS (Magnetic Measurement System).

Éste es un equipo muy versátil que permite tanto las medidas magnéticas como las de transporte en un rango de temperaturas de 1.8 a 350 K y de campo magnético de -9 a 9 T.

Las medidas de transporte, tanto de resistencia longitudinal como transversal (que es la que da la información Hall), se realizaron por el método de las cuatro puntas, por dos de ellas se inyecta la corriente y por las otras dos se mide la diferencia de potencial. Así se evita que la medida contenga la resistencia de los contactos y por tanto se obtiene una medida directa del material.

En el PPMS se pueden medir tres muestras simultáneamente del tamaño con que comúnmente trabajamos en el ICMAB ($5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^2$). En la figura A.17 se muestra un porta muestras del PPMS con tres capas finas montadas en configuración transversal. Con este tipo de porta muestras el campo se aplica perpendicularmente al plano.

Finalmente, cabe decir que los contactos eléctricos se realizaron con hilo de platino ($20 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro) y con pasta de grafito o epoxy de plata.

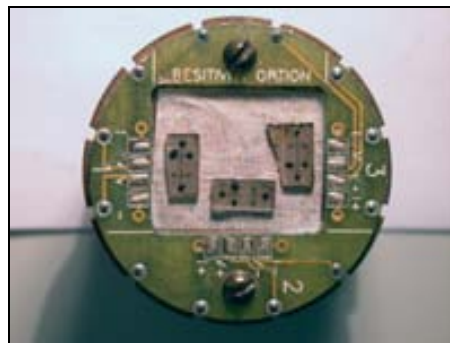


Fig. A.17.- Montaje de las muestras al porta-muestras del PPMS donde se realizaron las medidas de transporte de este trabajo.

A.6.- Técnicas de litografía

En los últimos años, los métodos de preparación y síntesis de nanoestructuras han experimentado una mejora sustancial debido al gran interés que éstas han suscitado. Existen fundamentalmente dos aproximaciones para la fabricación de nanoestructuras. La aproximación descendente o “top-down” en la que se esculpe o moldea la nanoestructura a partir del material ya crecido mientras que en la

aproximación ascendente “bottom-up” las nanoestructuras se crean a partir de entidades inferiores en tamaño como átomos o moléculas. La primera de ellas ha sido la más utilizada tradicionalmente en el ámbito de la microelectrónica y se han desarrollado un gran número de técnicas como la litografía óptica, electrónica o de rayos X, la litografía por haz de iones focalizados, la nanoimpresión, el nanostencil o la litografía de sonda local.

Uno de los métodos de miniaturización son las técnicas de litografiado. Estas técnicas son usadas para transferir copias de una máscara patrón a una superficie de un material sólido como una capa de Silicio.

Las distintas técnicas litográficas usadas para la definición de nanoestructuras sobre la superficie de óxidos complejos se narran detalladamente en el capítulo 8.

A.6.1.- Fotolitografía

La litografía que probablemente es más ampliamente utilizada es la fotolitografía óptica o litografía con luz ultravioleta debido a su bajo costo y alto rendimiento. Este tipo de litografía se usó en este trabajo para la definición de las sondas Hall presentadas en el capítulo 4 y 5.

Los componentes básicos a la hora de afrontar un proceso de fotolitografía son: la resina, la máscara y evidentemente la fuente de luz ultravioleta.

El principal componente de las resinas es un polímero que forma la base de ésta, un elemento sensible a la luz ultravioleta y un solvente que permita aumentar la viscosidad de la solución con el fin de poderla depositar sobre el sustrato con las técnicas habituales de centrifugación.

Comúnmente se distinguen dos tipos de resinas según si durante el proceso de revelado se elimina la parte iluminada (resina positiva) o la no iluminada (resina negativa) (ver figura A.18).

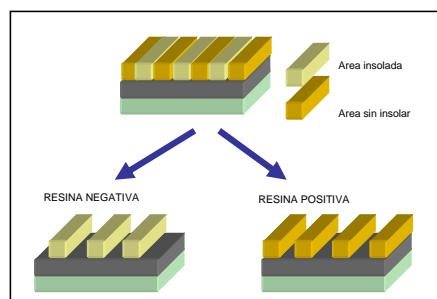


Fig. A.18.- Proceso litográfico con resina positiva y/o negativa.

Con el fin de iluminar con luz ultravioleta la parte deseada de la resina, se utilizan máscaras. Normalmente estas máscaras están fabricadas sobre vidrio transparente a

la luz ultravioleta o sobre cuarzo con el motivo realizado con un material metálico absorbente a la luz ultravioleta (por ejemplo 800 Amstrongs de grosor de capa de Cromo). Esta mascara se coloca en contacto directo con la resina depositada sobre la muestra y es expuesta a la radiación ultravioleta. Podemos distinguir dos tipos de mascararas para la litografía óptica:

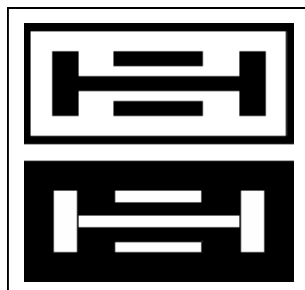


Fig. A.19.- Máscaras para la fotolitografía; en campo claro y en campo oscuro.

Las mascararas que trabajan en contacto físico directo sobre el estrato se denominan mascararas de contacto pero también existen otras que pueden trabajar a unas 10-20 μm de la muestra, a estas se las denomina mascararas de contacto suave.

Para la realización de las medidas de magnetotransporte presentadas en el capítulo 4 y 5, las muestras fueron litografiadas con un patrón que llamamos patrón Hall. El patroneo de las muestras se realizó utilizando las técnicas habituales de litografía con luz ultravioleta en la sala blanca de la Universitat Autònoma de Barcelona (Laboratori d'Àmbient Controlat de la UAB). Posteriormente se les realizó un ataque o gravado químico con ácido sulfúrico diluido con agua desionizada para acabar definiendo la geometría que se muestra en la imagen A.21.

El procedimiento utilizado y el resultado se muestra a continuación:

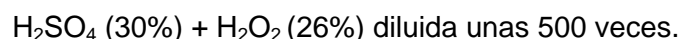
(i) Preparación de la muestra para eliminar la humedad superficial y mejorar la adherencia de la resina (20 minutos a 110 °C).

(ii) Deposito de la resina fotosensible sobre la capa fina a litografiar con la ayuda de un centrifugador.

(iii) Exposición de la muestra a la luz ultravioleta una vez colocada la mascara encima.

(iv) Revelado de la resina para eliminar la resina iluminada.

(v) Ataque ácido de la capa fina de LCMO con la disolución:



(v) Levantamiento de la resina con el solvente adecuado (en nuestro caso, acetona pura).

(vi) Deposito de 10 nm oro con mascara de sombra (DC sputtering) para definir los contactos de oro en los extremos de las pistas de las sondas Hall mejorando la adherencia a la hora de realizar los contactos.

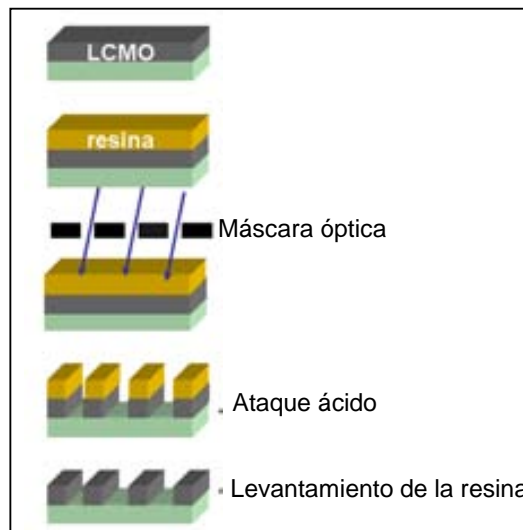


Fig. A.20.- Esquema del proceso estándar de fotolitografía positiva utilizado para el patroneo de las muestras.

La figura A.21 se muestra el resultado de esta litografía en un muestra de 50 nm de grosor de LCMO. La longitud de la pista es aproximadamente de 1.4 mm y su anchura es de 100 μm .

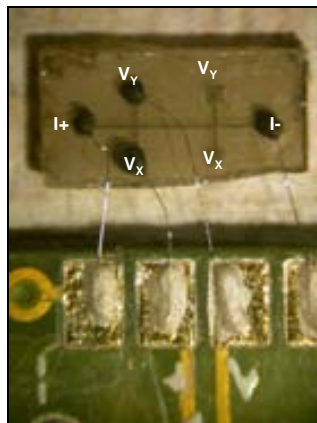


Fig. A.21- Fotografía de una muestra litografiada en configuración Hall donde se observan las pistas de LCMO los contactos de oro en sus extremos.

Los métodos de fabricación para la definición de nanoestructuras sobre la superficie de óxidos complejos han estado incluidos en la estructura de este trabajo, capítulo 8, puesto que hemos considerado que merecen un especial interés y forman parte de la optimización que se ha llevado a cabo durante el tiempo de ejecución de este trabajo.

A.6.2.- Litografía por haz de iones focalizados (FIB)

Para la nanofabricación de mesetas de metal noble sobre capas finas de manganita se utilizó el sistema FIB. El equipo utilizado fue un FIB Strata DB235 de la compañía FEI de la plataforma de nanotecnología del parque científico de Barcelona (PCB-UB) en régimen de utilización por asistencia de un técnico cualificado.

En este equipo se utilizan iones de Galio tanto para realizar grabados como depósitos controlados en la superficie de la muestra (ej: Silicio policristalino). El aparato permite visualizar y controlar *in situ* los procesos que se realizan gracias al doble haz, que combina el haz de iones con un haz de electrones (microscopio de electrones de barrido de emisión de campo). Ambos haces son confocales y forman entre si un ángulo de 52° .



Figura A.22.- (Izquierda) Fotografía del Focused ion Beam de la plataforma de nanotecnología del PCB donde se observa el programa de control del equipo, la fuente de iones de Ga^+ y la de electrones. **(Derecha)** Esquema de la incidencia de los distintos haces sobre la muestra.

Los grabados y/o depósitos controlados en la superficie de la muestra se realizan con la ayuda de un programa gráfico integrado en el aparato con el que se diseña el motivo a realizar (este programa también permite introducir el diseño en .jpeg o .bmp generado a partir de otra aplicación).

A.6.3.- Litografía electrónica

El equipo utilizado, en régimen de autoservicio, fue el SEM JEOL JSM-840 de los servicios científico-técnicos de la universidad de Barcelona (SCT-UB) (figura 2. 23). En este microscopio electrónico de barrido se utilizan electrones tanto para la observación de estructuras como para realizar grabados sobre resinas poliméricas.

Este microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de filamento de Tungsteno dispone de un sistema de “beam blanker” de la marca Raith, modelo “Umanski” acoplado al JSM-840 para evitar que el haz arrastre sobre la superficie de la muestra mientras desplazamos ésta por la superficie de la muestra. El beam blanker

esta básicamente compuesto por unos condensadores planos que al cargarlos deflecan el haz, impidiendo la “iluminación” de la muestra por los electrones en situaciones en la que no es necesario litografiar en ningún lugar de la muestra. Este sistema, aunque presente en el microscopio no fue utilizado en nuestro caso debido a la aberración astigmática que producía en el haz de electrones.

El programa gráfico sobre el que diseñamos los motivos a litografiar fue el Elphy Plus 3.00, también acoplado al JSM-840.



Figura A.23.- Fotografía del equipo SEM JEOL JSM-840 de SCT-UB utilizado.

A.6.4.- Procesos físicos de gravado; Reactive ion etching (RIE)

El equipo RIE utilizado se muestra en la figura A. 24 y se encuentra situado en la sala blanca de la universidad autónoma de Barcelona, el régimen de utilización fue en autoservicio.

Este RIE es un equipo monocámara Oxford Plasmalab 80 Plus que posee una bomba mecánica Edwards de pre-vacío y dos mecánicas de alto vacío (roots y de paletas leybold Eraeus), con las que se consiguen un vacío de 30 a 200 mT. También dispone de 4 massflow de 100 sccm de gases para los gases con los que se pueden trabajar: N₂, O₂, CHF₃, SF₆ y Ar. La temperatura que se puede alcanzar para el gravado esta en el rango 7- 8° C a 65°C gracias al Chiller Neslab Hx75 refrigerado por agua y con mezcla de agua desionizada y glicol. El generador de plasma ENI es por radiofrecuencia (13.56 MHz).



Figura A.24.- Fotografía del equipo de gravado físico (Reactive ion etching) usado en este trabajo.

Lista de publicaciones

- 1.- *“Transverse resistance measurements: a very sensitive probe to charge inhomogeneities in manganites”*. V. Laukhin, LI. Abad, B. Martinez, J. Fontcuberta, O. Gorbenko y A. Kaul. (J. Phys. D: Appl. Phys, 37 (2004) 3145-3150).
- 2.- *“Charge inhomogeneities in $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films”*. V. Laukhin, LI. Abad, LI. Balcells, J. Fontcuberta and B. Martinez, O. Gorbenko, A. Kaul. (Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290-291 (2005) 921-923).
- 3.- *“Control of the surface roughening in the epitaxial growth of manganite films”*. F. Sánchez, I. C. Infante, LI. Abad, U. Lüders, LI. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta (Proceedings EMRS 2005_ Symposium E: Synthesis, Characterization and Applications of Mesostuctured Thin Layers).
- 4.- *“Surface behaviour of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films”*. LI. Abad, B. Martinez and LI. Balcells (Applied Physics Letters, 87 212502 (2005)).
- 5.- *“Control of the surface roughening in the epitaxial growth of manganites films”*. F. Sánchez, I. C. Infante, LI. Abad, U. Lüders, LI. Balcells, B. Martinez and J. Fontcuberta. (Thin Solid films, 495 (2006) 154- 158).
- 6.- *“Mn valence instability in $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ thin films”*. S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, LI. Abad, LI. Balcells, A. Cavallaro, B. Martinez and F. J. Palomares (Physical Review B, 73, 104402 (2006)).
- 7.- *“Surface roughening by anisotropic adatom kinetics in epitaxial growth of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ ”*. F. Sánchez, I. C. Infante, U. Lüders, LI. Abad, J. Fontcuberta (Surface Science, 600 (2006) 1231-1239).
- 8.- *“X-ray adsorption spectroscopy of strained epitaxial manganite thin films”*. S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, LI. Abad, V. Laukhin, LI. Balcells and B. Martínez. (Applied Physics Letters, 89, 172512 (2006)).
- 9.- *“Structural and magnetotransport properties of coherently strained $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films”*. LI. Abad, V. Laukhin, S. Valencia, M. Varela, LI. Balcells and B. Martinez (Advances in Science and Technololy, 52, 81-86 (2006)).

10.- "Surface resistance of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films grown on top LaAlO_3 ". LI. Abad, B. Martinez, S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat and LI. Balcells. (Advances in Science and Technololy, 52, 87-92 (2006)).

11.- "Impact of the microstructure on the Mn valence of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films". S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, LI. Abad, LI. Balcells and B. Martínez. (Enviado a Physical Review B (2006)).

12.- "Interfacial Strain: The driving force for electronic phase segregation in manganite thin films". LI. Abad, V. Laukhin, S. Valencia, A. Gaupp, LI. Balcells and B. Martínez. (Enviado a Advanced Functional Materials (2007)).

13.- "Surface behavior of $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ epitaxial thin films". LI. Abad, B. Martinez and LI. Balcells. (En preparación (2007)).

Comunicaciones a congresos

1.- *The XVIII International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS 2003)*, 22-25 Julio de 2003, Madrid (España). "Strain induced charge depletion and Hall effect in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films". LI. Abad, LI. Balcells, S. Valencia, V. Laukhin, J. Fontcuberta and B. Martínez. (Póster).

2.- *Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS 2003)*, 22-25 Julio de 2003, Madrid (España). "Thickness dependence of the magnetic anisotropy in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films growth on top of LAO substrates". S. Valencia, LI. Balcells, LI. Abad, J. Fontcuberta and B. Martínez (Póster).

3.- *Trends in the Nanotechnology (TNT 2003)*, 15-19 septiembre de 2003, Salamanca (España). "Design and development of nanoscale sensors for enhanced magnetoresistive reponse". LI. Balcells, J.V. Anguita, LI. Abad, V. Laukhin, J. Fontcuberta and B. Martinez. (Póster).

4.- *Workshop on oxide electronics (WOE 2003)*, 11-13 setiembre de 2003, Augsburg (Deutschland). "Strain induced charge depletion and Hall effect in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films". LI. Abad, LI. Balcells, F. Sánchez, S. Valencia, V. Laukhin, J. Fontcuberta and B. Martinez. (Póster).

5.- *Imagine Magnetic and superconducting materials, 23-25 octubre 2003, Barcelona (Spain)*. "Strain induced charge depletion and Hall effect in

La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ epitaxial thin films”. LI. Abad, LI. Balcells, V. Laukhin, S. Valencia, J. Fontcuberta and B. Martinez. (Oral).

6.- *Workshop on magnetic tunnel junctions (M2TPS 2003)*, 19-20 diciembre de 2003, Zaragoza (España). “Anisotropic magnetoresistive bridge sensor based on manganese perovskite thin films”. LI. Abad, LI. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, B. Martínez, T. Arnal, M. Bibes y A-M Haghiri-Gosnet. (Oral).

7.- *Workshop on magnetic tunnel junctions (M2TPS 2003)*, 19-20 diciembre de 2003, Zaragoza (España). “Charge trapping processes in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ strained epitaxial thin films”. LI. Abad, LI. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta y B. Martínez. (Oral).

8.- *E-MRS 2004*, 24-28 de mayo del 2004 Strasbourg, France, 24-28.05. “Surface inhomogeneities in LCMO films studied by soft X-ray spectroscopy”. S. Valencia, A. Gaupp, D. Abramsohn, W. Gudat, LI. Abad, LI. Balcells, B. Martínez. (Póster).

9.- *III reunión Nacional de Física del estado sólido (GEFES) (2004)*, 2-4 junio 2004, San Sebastián (España). “Charge trapping processes in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ strained epitaxial thin films”. LI. Abad, LI. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta y B. Martínez. (Póster).

10.- *III reunión Nacional de Física del estado sólido (GEFES) (2004)*, 2-4 junio 2004, San Sebastián (España). “Structural and magnetic properties in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ epitaxial thin films”. LI. Abad, LI. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta y B. Martínez. (Póster).

11.- *Joint European Magnetic Symposia (2004)*, 5-10 September 2004, Dresden (Germany). “Charge inhomogeneities in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ epitaxial thin films”. V. Laukhin, LI. Abad, LI. Balcells, J. Fontcuberta and B. Martínez (Póster y artículo).

12.- *Joint European Magnetic Symposia (2004)*, 5-10 September 2004, Dresden (Germany). “A new approach to the study of magnetic inhomogeneities in manganites”. S. Valencia, A. Gaupp, D. Abramsohn, W. Gudat, H-Ch. Mertins, LI. Abad, LI. Balcells and B. Martínez. (Póster).

13.- *XI International Summer School NICOLAS CABRERA*, 12-17 September 2004, Madrid (España). “Anisotropic magnetoresistive bridge sensor based on manganese perovskite thin films”. LI. Abad, LI. Balcells and B. Martínez (Póster).

14.- *49 MMM Annual Conference*, Jacksonville, Florida. November 7-9. 2004. USA. “Charge trapping processes in LCMO strained epitaxial thin films”. LI. Abad, V. Laukhin, LI. Balcells, J. Fontcuberta and B. Martinez (oral).

- 15.-** *2nd NANOSPAIN workshop, 14-17 marzo 2005, Barcelona (España).* “Contact resistance between manganese Peroskites and a Metal in LCMO epitaxial thin films”. LI. Abad, LI. Balcells and B. Martinez (Póster).
- 16.-** *Prospects in magnetic Oxide thin films and heteroestructures (PROMOX2), 20-22 abril 2005, Fontevraud (Francia).* “Contact resistance between manganese Peroskites and a Metal in LCMO epitaxial thin films”. LI. Balcells, LI. Abad and B. Martínez (Póster).
- 17.-** *European Material Research Symposium (E-MRS 2005), 31 de mayo- 3 junio del 2005, Strasbourg, (France).* “Control of the surface roughening in the epitaxial growth of manganite films”. F. Sánchez, I. C. Infante, LI. Abad, U. Lüders, LI. Balcells, B. Martinez, J. Fontcuberta (Póster y artículo).
- 18.-** *Jornada sobre nanofabricación. 16 noviembre 2005. Zaragoza (Spain).* “mecanismos de crecimiento en epitaxias de óxidos”. F. Sánchez, I. C. Infante, U. Lüders, LI. Abad, J. Fontcuberta (oral).
- 19.-** *Workshop on oxides at the nanoscale (THIOX), 17- 18 noviembre 2005, Zaragoza (Spain).* “Structural and magnetic proprieties in LCMO epitaxial thin films grown on LAO”. LI. Abad, V. Laukhin LI. Balcells, B. Martinez (Póster).
- 20.-** *Workshop on oxides at the nanoscale (THIOX), 17- 18 noviembre 2005, Zaragoza (Spain).* “Contact resistance between a manganese Peroskites and a metal in LCMO epitaxials thin films” LI. Balcells, LI. Abad and B. Martinez (Oral).
- 21.-** *Workshop on oxides at the nanoscale (THIOX), 17- 18 noviembre 2005, Zaragoza (Spain).* “Growth mechanisms in the epitaxy of manganite films and control of surface roughening”. I. C. Infante, F. Sánchez, U. Lüders, LI. Abad, J. Fontcuberta. (Póster).
- 22.-** *IV reunión Nacional de Física del estado sólido (GEFES) (2006), 1-3 febrero 2006, Alicante (España).* “Metal/ oxide contact resistance in epitaxial thin films of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ”. LI. Abad, LI. Balcells y B. Martínez. (Oral).
- 23.-** *IV reunión Nacional de Física del estado sólido (GEFES) (2006), 1-3 febrero 2006, Alicante (España).* “Strain induced depletion of the magnetotransport proprieties in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films”. LI. Abad, LI. Balcells y B. Martínez. (Póster).
- 24.-** *IV reunión Nacional de Física del estado sólido (GEFES) (2006), 1-3 febrero 2006, Alicante (España).* “Structural, magnetic and transport proprieties in

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ (001) epitaxial thin films". LI. Abad, LI. Balcells y B. Martínez. (Póster).

25.- IV reunión Nacional de Física del estado sólido (GEFES) (2006), 1-3 febrero 2006, Alicante (España). "Physical vapour deposition of functional complex oxides: Mechanisms of epitaxy and self- organization of low dimensional structures". F. Sánchez, U. Lüders, I. C. Infante, N. Dix, LI. Abad, C. Ferrater, M. V. Garcia- Cuenca, M. Varela, J. Fontcuberta. (Oral).

26.- IV reunión Nacional de Física del estado sólido (GEFES) (2006), 1-3 febrero 2006, Alicante (España). "Growth mechanisms in the epitaxy of manganite films and control of surface roughening". I. C. Infante, F. Sánchez, U. Lüders, LI. Abad, J. Fontcuberta. (Póster).

27.- IV encuentro franco-español de física y química del estado sólido, 4-6 abril 2006, Bilbao (España). "Nano-contact resistance between $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ / LaAlO_3 epitaxial thin films and platinum studied by AFM working in current sensing mode". LI. Abad, LI. Balcells, B. Martinez (Póster).

28.- 2006 MRS Spring Meeting, 17-21 abril 2006, San Francisco (U.S.A.). "Growth mechanisms in the epitaxy of manganite and control of surface roughening". I. C. Infante, F. Sánchez, U. Lüders, LI. Abad and J. Fontcuberta (oral, symposium GG (GG14.22)).

29.- International Conferences on Modern materials and technologies (CIMTEC 2006), 4-9 junio de 2006, Acirelae, Sicily (Italy). "Structural and magnetotransport properties of coherently strained $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films". LI. Abad, V. Laukhin, S. Valencia, M. Varela, LI. Balcells and B. Martinez. (oral y articulo).

30.- International Conferences on Modern materials and technologies (CIMTEC 2006), 4-9 junio de 2006 Acirelae, Sicily (Italy). "Surface and contact resistance measurements in epitaxial thin films $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ". LI. Balcells, LI. Abad, A. Pérez, B. Martinez, S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, Sònia Estradé, Francesca Peiró, M. Varela (oral y articulo).

31.- III Joint European Magnetic Symposium (JEMS 2006), 26—30 junio 2006, San Sebastián (España). "Transport properties of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films grown on LaAlO_3 substrates". V. Laukhin, LI. Abad, LI. Balcells, B. Martinez (Póster).

32.- III Joint European Magnetic Symposium (JEMS 2006), 26—30 junio 2006, San Sebastián (España). "Strain induced depletion of the magnetotransport

properties of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3/SrTiO_3$ epitaxial thin films". LI. Abad, M. Varela, V. Laukhin, LI. Balcells, B. Martinez (Póster).

33.- 16 International microscopy congresses (ICM16), 3- 6 septiembre 2006, Sapporo (Japan). "Effects of the annealing treatment on $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ layers grown on $LaAlO_3$ substrates". S. Estradé, J. Arbiol, F. Peiró, LI. Abad, V. Laukhin, LI. Balcells, B. Martinez (Póster).

34.- XXII trobades científiques de la Mediterrània; Nanociència i nanotecnologia (XXII-TCM), 9- 11 octubre 2006, Maó (España). "Nanoestructuració i propietats electròniques de superfícies en òxids magnetorressitius aptes per la magnetoelectrònica". LI. Balcells, LI. Abad, B. Martinez, S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat, M. Varela (oral).

35.- Jornadas de nanofabricación, 23- 24 noviembre 2006, Barcelona (España). "Surface characterization of manganite thin films by using Focused Ion beam, electron beam and nanostencil lithographic techniques". LI. Abad, B. Martinez y Lluís Balcells (oral).

36.- Workshop on SPM, 12 diciembre 2006, Zaragoza (España). "Surface characterization of manganite thin film sby using atomic force microscopy working in current sensing mode". H. Rojas, LI. Abad, B. Martinez y LI. Balcells (Póster).

37.- Nanoestructuración de materiales a gran escala, 22 de marzo 2007, Barcelona (España). "Caracterización de superficies e interfases en capas finas de óxidos complejos". LI. Abad, LI. Balcells y B. Martinez (oral).

38.- 5th topical meeting THIOX 2007: Oxide Thin Films and devices for applications, 28-30 marzo 2007, Sant Feliu de Guixols (España). "Soft X-ray absorption spectroscopy analysis of structural strain in manganite thin films". LI. Abad, V. Laukhin, LI. Balcells, S. Valencia, A. Gaupp, W. Gudat and B. Martinez (oral).

39.- 5th topical meeting THIOX 2007: Oxide Thin Films and devices for applications, 28-30 marzo 2007, Sant Feliu de Guixols (España). "Tunnel resistance of $SrTiO_3/La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ epitaxial thin films". LI. Abad, A. F. Lopeandía, H. Rojas, B. Martinez and LI. Balcells (póster).

40.- European Material Research Symposium (E-MRS 2007), 31 de mayo- 3 junio del 2007, Strasbourg (France). "soft X-ray absortion spectroscopy análisis of structural strain in manganite thin films". LI. Abad, V. Lauhkin, LI. Balcells, B. Martinez, S. Valencia, A. Gauup, W. Gudat.

41.- *European Material Research Symposium (E-MRS 2007), 31 de mayo- 3 junio del 2007, Strasbourg (France). "Surface magnetism features of LaCaMnO thin films probed by magneto-optical techniques". S. Valencia, A. Gauup, W. Gudat, LI. Abad, V. Lauhkin, LI. Balcells, B. Martinez,*

42.- *European Material Research Symposium (E-MRS 2007), 31 de mayo- 3 junio del 2007, Strasbourg (France). "Túnel resistance of SrTiO₃/ La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ epitaxial films". LI. Abad, B. Martinez, H. Rojas and LI. Balcells.*