

*Facultad de Ciencias Físicas  
Universidad Complutense de Madrid*

---

---

# **Efectos de Interfase en Superredes de Óxidos Complejos**

---

---

Memoria presentada por

**Javier García Barriocanal**

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Directores:

Jacobo Santamaría Sánchez-Barriga

Carlos León Yebra

*Madrid, 2007*

## Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecerles a mis directores de tesis, los profesores Jacobo Santamaría y Carlos León, la labor que han desempeñado en mi formación académica y profesional. Muchas gracias por haber apostado por mí desde el primer día y por haberme enseñado una profesión. Por nunca haber eludido ninguna explicación científica y por la cantidad ingente de tiempo que hemos pasado en discusiones de tan distinta naturaleza. Gracias a vuestra ayuda y exigencia estoy cubriendo una faceta muy importante de mi vida. Resumir en tan pocas líneas todo lo que habéis hecho por mí este tiempo me resulta injusto y desagradecido.

Considero una extraordinaria fortuna haber pasado todo este tiempo en el Grupo de Física de Materiales Complejos donde he tenido la oportunidad de formar parte de un grupo humano asombroso. Alberto Rivera, Zouhair Sefrioui, Cristina Visani, Flavio Bruno y Diego Arias, a todos vosotros se extiende el mensaje del anterior. Trabajar y aprender, con y de vosotros es una gozada. También quiero recordar a Javier Villegas del que nunca he dejado de tener presente su ayuda y amistad, y a Vanesa Peña con la que trabajé codo con codo durante mucho tiempo.

Quiero agradecerle a María Varela todo el excepcional trabajo realizado con la microscopía, sin duda alguna mi trabajo perdería enteros sin su esfuerzo y dedicación. Gracias Norbert Nemes por el montón de medidas magnéticas que me has facilitado y por tu disposición. También quiero agradecerle a Emilio Matesanz el buen hacer que mantiene en el CAI de difracción de rayos X de la UCM junto con Julián Velázquez. No puedo olvidarme de Germán Castro y Juan Rubio, de SPline del ESRF, gracias por vuestra ayuda durante los experimentos en Grenoble.

Gracias Paloma Adeva, Pablo Pérez y Gerardo Garcés, con vosotros pase un tiempo excepcional en el CENIM (CSIC) y tuve la oportunidad de trabajar en un ambiente fantástico.

No se como agradecer a todos mis amigos su apoyo y animo. Gracias Toni y Jaime por soportar mi ciclotimia tantas veces, y por mucho más. Gracias a Serpiente, Malone,

Alex, Miguel, Joto, ..., a todo "Vendaval" (y a las "Ráfagas"), por los increíbles momentos de chanzas y porque llevamos una vida juntos. Gracias Fran por tu ayuda en las imágenes 3D y por los aquelarres, te debo tanto ... Gracias Edu y Felipe, sois admirables. Gracias Marcelino por la cantidad de buenos momentos que pasamos juntos.

Quiero agradecer a toda mi familia burgalesa y asturiana su cariño. Por todo lo que hemos vivido juntos quiero resaltar a mi abuela Carmen y a Alberto, Ana, Leyre y Nacho, habéis dejado una huella profunda en mi forma de ser.

Y por último quiero recordar a mis hermanos, a mis sobrinos, Miguel y Pablo, y a mis padres. Elena y Miguel muchas gracias por los consejos y por el ejemplo que representáis. A mis padres, Javier y Carmen, les dedico esta tesis, no se expresar con palabras todo lo que significáis para mi, os admiro y os quiero.

Quiero terminar estos agradecimientos incluyendo unos versos de Bob Dylan con el que tanto disfruto. Sirvan de descanso y catarsis del esfuerzo realizado.

*Well, I'm livin' in a foreign country  
but I'm bound to cross the line.  
Beauty walks a razor's edge,  
someday I'll make it mine.  
If I could only turn back the clock  
to when God and her were born.  
"Come in", she said,  
"I'll give you shelter from the storm".*

*(Tomado de la canción "Shelter from the Storm"  
incluida en el LP "Blood on the Tracks" (1975))*

**Javier García Barriocanal**  
**Octubre de 2007**  
**Madrid**

*A mis padres*

# Índice

Agradecimientos.....	ii
Índice .....	v
<b>Capítulo 1: Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2: Técnicas experimentales .....</b>	<b>15</b>
I. Crecimiento de heteroestructuras: Sistema de pulverización catódica.....	15
II. Caracterización estructural.....	17
a. Difracción de rayos X.....	17
b. Microscopía electrónica de transmisión-barrido. Técnica de contraste Z .....	33
c. Espectroscopia de pérdida de energía de electrones.....	36
III. Medidas de las propiedades de transporte eléctrico y magnético .....	38
a. Medidas de resistencia dc de baja señal .....	38
b. Espectroscopia de impedancias.....	42
c. Medidas en función de la temperatura .....	44
d. Medida de las propiedades magnéticas .....	46
IV. Referencias .....	48
<b>Capítulo 3: Influencia del desorden en el transporte electrónico de superredes     YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/ SrTiO<sub>3</sub>.....</b>	<b>51</b>
I. Introducción.....	51
II. Calibración de los ritmos de crecimiento .....	54
III. Resultados experimentales y discusión.....	55
a. Caracterización estructural de superredes YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> / SrTiO <sub>3</sub> .....	56
b. Propiedades de Transporte .....	64
IV. Conclusiones.....	75
V. Referencias .....	77

<b>Capítulo 4: Modificación del dopado en el sistema <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> / <math>\text{LaMnO}_3</math>: Transferencia de carga</b> .....	<b>79</b>
I. Introducción.....	79
II. Resultados experimentales y discusión .....	82
a. Caracterización estructural de las superredes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / $\text{LaMnO}_3$ .....	83
b. Propiedades de transporte y magnéticas de superredes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / $\text{LaMnO}_3$ .....	101
III. Conclusiones.....	113
IV. Referencias .....	115
<b>Capítulo 5: Reconstrucción electrónica en la interfase <math>\text{LaMnO}_3</math> / <math>\text{SrTiO}_3</math></b> .....	<b>117</b>
I. Introducción.....	119
II. Resultados experimentales .....	121
a. Optimización de la temperatura de crecimiento. Interdifusión y desorden.....	121
b. Caracterización estructural de las superredes $\text{LaMnO}_3$ / $\text{SrTiO}_3$ .....	122
c. Propiedades de transporte y magnéticas de superredes $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ .....	136
d. Bicapas, tricapas y películas delgadas .....	138
III. Discusión.....	141
IV. Conclusiones.....	151
V. Referencias .....	154
<b>Capítulo 6: Movimiento descorrelacionado de aniones oxígeno en la interfase <math>(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}</math> / <math>\text{SrTiO}_3</math></b> .....	<b>157</b>
I. Introducción.....	157
II. Resultados y discusión .....	163
a. Caracterización estructural del sistema $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ / $\text{SrTiO}_3$ .....	163
b. Modelo estructural .....	170
c. Propiedades de Transporte. Dinámica de iones móviles en la interfase .....	173
III. Conclusiones.....	181

IV. Referencias .....	182
<b>Capítulo 7: Conclusiones .....</b>	<b>185</b>

# Capítulo I

## Introducción

El estudio de las propiedades de las interfases de óxidos complejos es objeto de interés creciente en los últimos años, y de hecho se puede afirmar que ha dado lugar a una nueva dirección de investigación en Física de Materiales. Estas interfases, debido a su mayor complejidad en comparación con las de metales o semiconductores, ofrecen una variedad de ingredientes adicionales (efectos de polaridad, transferencia de carga, desacoplo de valencia, etcétera), que se constituyen en un mayor número de grados de libertad a la hora de producir efectos físicos nuevos. Las superredes epitaxiales crecidas alternando dos materiales diferentes con la misma o diferente estructura cristalina son un banco de pruebas para el diseño de materiales artificiales con nuevas funcionalidades. Los avances producidos en las técnicas de fabricación de estas superredes nos permiten el crecimiento de heteroestructuras epitaxiales de óxidos de metales de transición, donde las interfases entre los dos materiales muestran una gran coherencia y una elevada calidad cristalina.

A lo largo de esta tesis nos centraremos en experimentos de caracterización de distintas heteroestructuras en las que se combinan óxidos de metales de transición. La naturaleza compleja de la estructura electrónica de estos materiales provoca la presencia de una gran variedad de estados fundamentales electrónicos como ferromagnetismo, superconductividad, ferroelectricidad,..., y por lo tanto una multitud de posibles aplicaciones.

### *Óxidos de metales de transición: Sistemas electrónicos fuertemente correlacionados.*

El origen de la terminología empleada para denominar estos compuestos [1], sistemas electrónicos fuertemente correlacionados, surge de la naturaleza dual del electrón, que como cualquier otra partícula cuántica, exhibe características de onda y de partícula. La forma en la que interactúa con sus vecinos establece cual de estos dos aspectos va a ser predominante en su comportamiento. De acuerdo al teorema de Bloch, el electrón al encontrarse en una red periódica se comporta como una onda plana extendida, pero



cuando el número de electrones aumenta y las interacciones coulombianas entre electrones se hacen más intensas, estos pueden perder su movilidad y encontrarse localizados en sus posiciones atómicas específicas [2]. En los sistemas electrónicos fuertemente correlacionados, la naturaleza dual del electrón tiene una gran relevancia, pues determina las propiedades electrónicas de estos compuestos.

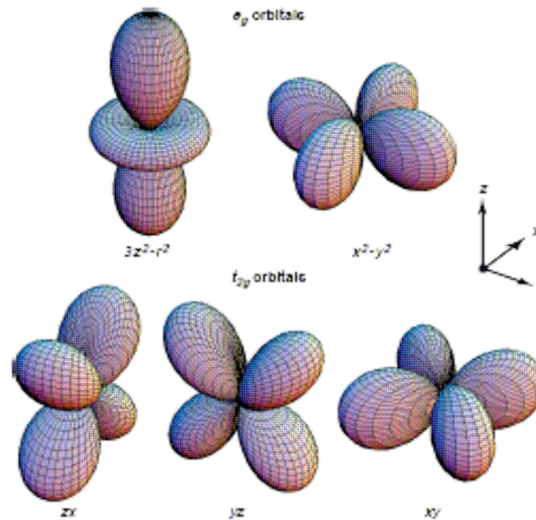


Figura 1: Ilustración de los 5 orbitales d de un átomo. En un campo de coordinación octaédrico, estos átomos sufren una ruptura parcial de la degeneración, creándose dos niveles distintos de energía. Los orbitales  $e_g$  se sitúan en un nivel superior, mientras que los orbitales  $t_{2g}$  se sitúan en un nivel inferior en energía. La figura esta tomada de la referencia [1].

Cuando un electrón de un sólido se encuentra localizado en su posición atómica específica presenta tres atributos diferentes que determinan su comportamiento: la carga, el espín y la simetría orbital. La carga y el espín toman los valores  $e$  y  $\pm 1/2$  respectivamente. Sin embargo en los óxidos de metales de transición el grado de libertad orbital resulta más complejo [3, 4]. Consideremos un ion de un metal de transición en una red cristalina con estructura tipo perovskita, este ion se encuentra rodeado por seis iones oxígeno que dan lugar al potencial de campo cristalino que rompe parcialmente la degeneración de los cinco orbitales d. Las funciones de onda que apuntan hacia los iones oxígeno son conocidas como orbitales  $e_g$  y se corresponden con los orbitales  $d(x^2-y^2)$  y  $d(z^2-r^2)$ . Por el contrario las funciones de onda que se extienden entre ellos son conocidas como orbitales  $t_{2g}$  y se corresponden a los orbitales atómicos  $d(xy)$ ,  $d(yz)$  y  $d(xz)$  (ver figura 1). Entre los orbitales  $e_g$  y  $t_{2g}$  existe un gap de energía, que confiere al sólido un nuevo grado de libertad y que actúa como el grado de libertad de espín o de carga. De la misma manera que sucede con el alineamiento de los espines, existe una interacción de canje entre orbitales de iones vecinos que

ordena dichos orbitales en sus sitios de red a bajas temperaturas. La complejidad electrónica de los óxidos de metales de transición ha hecho de estos compuestos candidatos potenciales para el desarrollo de nuevas tecnologías donde además de la carga (electrónica de semiconductores), se introducen los grados de libertad de espín (espintrónica) e incluso las correlaciones orbitales (orbitrónica) para controlar la conductividad eléctrica [1, 3, 4].

En los óxidos de metales de transición la interacción entre los tres grados de libertad presentados es muy fuerte y produce una gran variedad de fases complejas con dinámicas acopladas que dan lugar a exóticos fenómenos como la separación de fases [5]. La rica variedad de estados que producen las correlaciones electrónicas está directamente relacionada con el acoplamiento entre magnetismo y transporte (doble canje). Esta interacción ha suscitado un enorme interés en la comunidad científica durante las tres últimas décadas, puesto que se manifiesta en fenómenos tan interesantes como la superconductividad de alta temperatura y la magnetorresistencia colosal [6-8].

La importancia de estos fenómenos ha suscitado un interés renovado en el estudio de las transiciones metal-aislante de sistemas electrónicos correlacionados [9] (transiciones de Mott), mediado por la localización electrónica en óxidos de metales de transición. En estos compuestos las propiedades electrónicas sufren dramáticos cambios puesto que son el resultado de un sutil balance que se establece entre distintas fuerzas que actúan sobre los electrones d del compuesto. Las principales fuerzas que compiten en estos sólidos son:

- “ $U$ ”: Término de correlación electrónica que involucra las interacciones coulombianas entre electrones y las interacciones de canje, por lo que tiende a localizar los electrones en sus respectivas posiciones atómicas. Provoca un desdoblamiento de la banda d del metal de transición, aumentando el desdoblamiento al aumentar “ $U$ ”.
- “ $\Delta$ ”: Término de transferencia de carga. Está directamente relacionado con la electronegatividad del anión y el potencial de Madelung, por lo que tiende a estabilizar el estado iónico fundamental y la configuración de gas noble del

anión. Asimismo esta relacionada con la afinidad electrónica del catión, por lo que disminuye al aumentar la ocupación de la banda del metal de transición. Un aumento del término  $\Delta$  aumenta la separación entre la banda p del anión y la banda d del metal de transición.

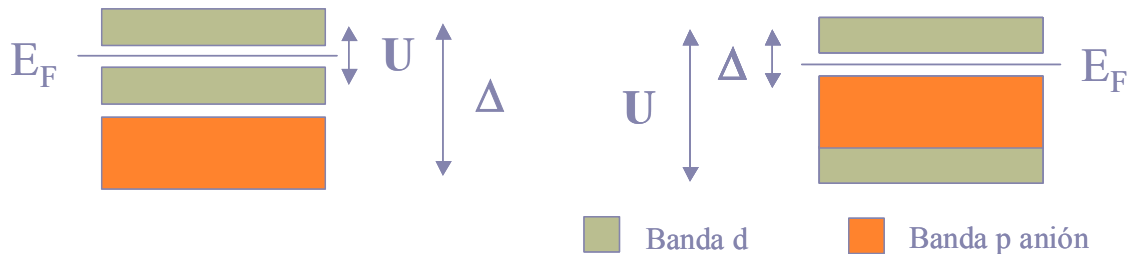


Figura 2: Esquema representativo del efecto de la variación de la interacción electrónica y del término de transferencia de carga en un diagrama genérico de bandas.

La importancia relativa de estos parámetros cambia al desplazarnos de izquierda a derecha en la 1ª serie de metales de transición, puesto que en este sentido aumenta el grado de ocupación de la banda d. Tendremos el comportamiento aislante previsto por la teoría de bandas para ocupaciones  $d^0$  y  $d^{10}$ . Para llenados  $d^0 < n < d^3$  la separación entre la banda p del anión y la banda d del metal va a ser muy grande, por lo que la energía dominante, o el parámetro de control, en este caso será el término “U” de interacción electrónica. Mientras que, para ocupaciones  $d^3 \leq n < d^8$  tendremos un considerable aumento de las repulsiones electrónicas por lo que las posibles transiciones metal aislante quedarán controladas por el término de transferencia de carga “ $\Delta$ ”.

22 <b>Ti</b> <small>[Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>2</sup></small> titanium 47.88	23 <b>V</b> <small>[Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>3</sup></small> vanadium 50.94	24 <b>Cr</b> <small>[Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>5</sup></small> chromium 52.00	25 <b>Mn</b> <small>[Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>5</sup></small> manganese 54.94	26 <b>Fe</b> <small>[Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>6</sup></small> iron 55.85	27 <b>Co</b> <small>[Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>7</sup></small> cobalt 58.93	28 <b>Ni</b> <small>[Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>8</sup></small> nickel 58.69	29 <b>Cu</b> <small>[Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>10</sup></small> copper 63.55	
←				$M^{4+}$ y $3+$	→			
$d^0$ y $d^1$	$d^1$ y $d^2$	$d^2$ y $d^3$	$d^3$ y $d^4$	$d^4$ y $d^5$	$d^5$ y $d^6$	$d^7$	$d^8$	

Figura 3: Metales de la primera serie de transición. En las casillas situadas en la fila intermedia se señalan algunos de los posibles estados de oxidación que conducen a los llenados del orbital d señalados en las casillas inferiores.

- El siguiente parámetro a considerar en las transiciones metal-aislante, es el ancho de banda “W”. Esta energía tiende a estabilizar la fase metálica puesto

que está directamente relacionada con la movilidad del electrón en la banda. En bandas muy estrechas tanto la movilidad del electrón como el grado de solapamiento de los orbitales será bajo y tendremos una mayor tendencia a la localización electrónica. Cuando  $W$  aumenta tendremos la situación contraria y tendremos estados extendidos donde el electrón pueda desplazarse con facilidad. Este término da cuenta de la hibridación de los orbitales que forman la banda conducción del material, por lo que hasta llenados  $d^3$  da cuenta del desdoblamiento de la banda  $d$  del metal de transición, mientras que para llenados superiores  $W$  representa la hibridación del orbital  $d$  del metal de transición con el orbital  $p$  del oxígeno.

En 1985 Zaanen y colaboradores [10, ver también 11], presentan una teoría capaz de describir el gap de conductividad y la naturaleza de los estados electrónicos y de huecos, de una gran variedad de compuestos de metales de transición en base a los términos de interacción electrón-electrón ( $U$ ) y de transferencia de carga ( $\Delta$ ). En base a dicha teoría se predice que los elementos de transición más pesados, donde  $U > \Delta$ , el gap es de transferencia de carga. Mientras que para los elementos más ligeros, donde  $U < \Delta$ , el gap es del tipo  $d-d$ .

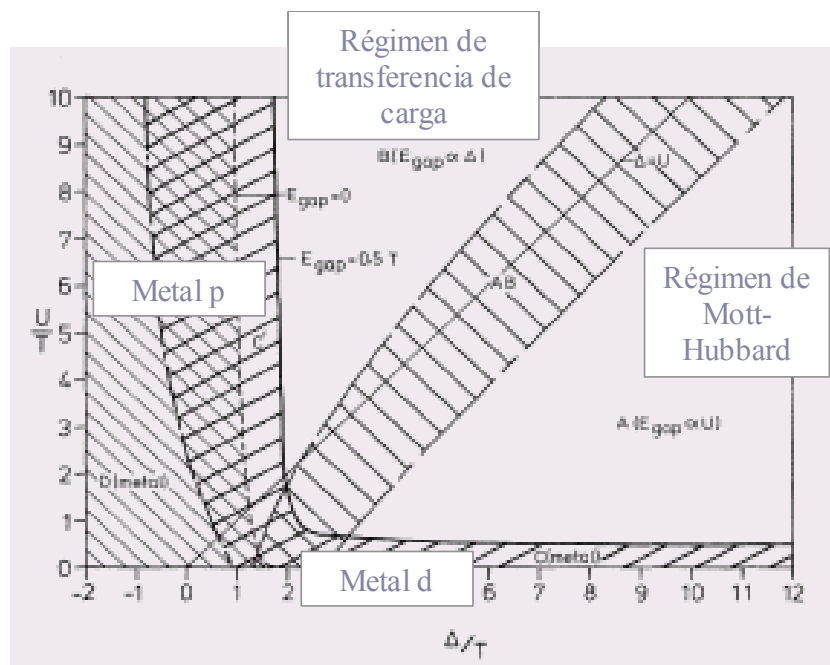
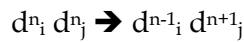


Figura 4: Diagrama de fases que separa las distintas regiones marcadas en el texto. La línea sólida separa las regiones entre comportamiento metálico y semiconductor. Figura tomada de la referencia [10].

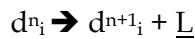
En la figura 4 se muestra el diagrama de fases obtenido mediante esta teoría.

Existen diferentes regiones entre las que cabe destacar:

1. Aislantes de Mott-Hubbard: La energía del gap es proporcional al término de correlación electrónica  $U$ .
2. Aislantes de transferencia de carga: La energía del gap es proporcional a la diferencia relativa de electronegatividades del catión y el anión,  $\Delta$ .
3. Metales d: Los portadores de carga son electrones y huecos pesados en bandas d del metal. Las fluctuaciones de carga se producen entre átomos del catión de transición:



4. Metales p: Los portadores de carga son huecos ligeros en la banda de valencia del anión (banda p). Las fluctuaciones de carga son del tipo:



donde  $\underline{L}$  es un hueco en la banda de valencia del anión.

Otro de los diagramas de fases de gran utilidad para la ilustración de estas transiciones, es el propuesto por Imada et al [9] (figura 5). En el se diferencia entre el comportamiento aislante y metálico mediante la dependencia del valor de los términos de correlación electrónica y de transferencia de carga, relativos a la anchura de banda (fuerzas de correlación electrónica y de transferencia de carga), en función de la ocupación “n” de la banda.

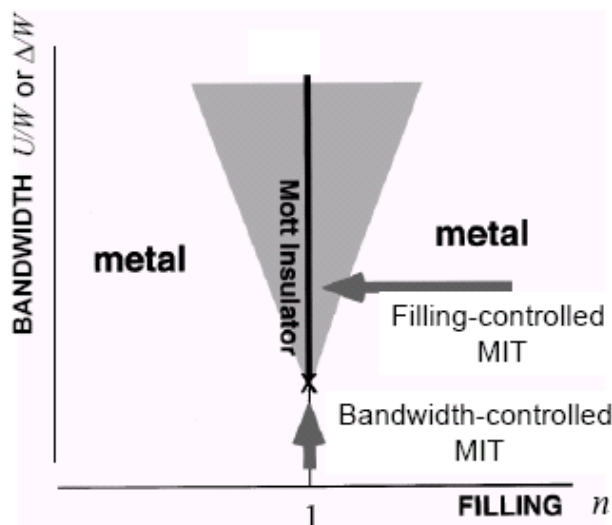


Figura 5: Diagrama de fases metal aislante basado en el modelo de Hubbard que describe la variación de las fuerzas de correlación electrónica y de transferencia de carga en función del llenado de la banda d. En

principio la zona sombreada es metálica, pero susceptible de localización electrónica mediante fuerzas externas como el desorden o acoplamientos electrón-red. La figura se ha obtenido de la referencia [9]

A partir de este diagrama se pueden establecer dos mecanismos de control de la transición distintos (ver figura 5). “Control de ancho de banda” (bandwidth control) cuando la transición es inducida por un cambio en el término  $U/W$  o  $\Delta/W$ , bien pueda ser a través de una variación en los términos de  $U$ ,  $\Delta$  y  $W$  (para ver ejemplos consultar [12-14]) y “control de llenado” (filling control) cuando la transición se produce mediante un cambio del parámetro de llenado ( $n$ ) [15-16].

Como se comentaba anteriormente la correlación electrónica en sólidos produce una rica variedad de estados. Entre ellos cabe destacar los óxidos superconductores de alta temperatura y los compuestos con magnetorresistencia colosal por el elevado interés que han generado. De forma general, los óxidos de cobre de alta temperatura de transición superconductor son compuestos formados por planos  $\text{CuO}_2$  separados entre ellos por planos de marcado carácter iónico. A pesar de que presentan un portador de carga (en este caso un hueco) por átomo de cobre, cada plano  $\text{CuO}_2$  es aislante debido a la fuerte correlación electrónica que presentan. El estado superconductor aparece cuando huecos provenientes de las capas iónicas dopan los planos  $\text{CuO}_2$  de tal forma que cambia la densidad de portadores de carga desencadenando una transición de Mott. Una de las tendencias más extendidas para explicar el origen de la superconductividad en estos compuestos surge a partir de las correlaciones antiferromagnéticas, que se originan en los planos  $\text{CuO}_2$  aislantes de Mott y que persiste en el estado metálico. El fenómeno de la magnetorresistencia colosal es conocido por un descenso gigante de la resistencia inducido por la aplicación de un campo magnético. Este evento es un ejemplo de los dramáticos cambios de fase que se producen en las manganitas y otros óxidos de metales de transición que surge de la íntima interacción entre las propiedades electrónicas y su efecto sobre la red.

Debido a la fuerte interacción entre los grados de libertad de carga, de espín y orbital los óxidos de metales de transición presentan diferentes fases con gran diversidad de respuestas macroscópicas. La escala de energía de las interacciones dominantes que determina los estados electrónicos fundamentales en los óxidos de metales de transición es del orden de un electrón-voltio, pero la diferencia de energía que distingue cada uno de estos estados suele ser mucho menor. De esta forma

pequeñas perturbaciones externas pueden producir drásticos cambios en las propiedades macroscópicas de estos compuestos.

### *Heteroestructuras de óxidos de metales de transición*

En la actualidad una de las maneras de perturbar los sistemas electrónicos fuertemente correlacionados que mayor volumen de trabajo está generando, es la introducción de interfases mediante la fabricación de heteroestructuras de óxidos de metales de transición [17].

La gran variedad de óxidos complejos nos permite seleccionar entre un amplio abanico de posibilidades, compuestos con diferentes propiedades que presentan un elevado grado de ajuste de sus estructuras y buena compatibilidad química. De esta forma, y gracias al avance de las técnicas de crecimiento, se obtienen heteroestructuras coherentes, de elevada calidad cristalina, con pequeño desorden interfacial e insignificante interdifusión química. De la misma manera que en las heteroestructuras de semiconductores el enlace covalente direccional controla el mecanismo de crecimiento capa a capa, en las heteroestructuras de óxidos el mecanismo de crecimiento queda controlado por el carácter iónico del compuesto que impone la preservación de la neutralidad de carga y de la estequiometría. Por este motivo la unidad mínima de crecimiento es una celda unidad completa, lo que da lugar a un mecanismo de crecimiento que consiste en el apilamiento de celdas unidad y se conoce como "Bloque a bloque". Este mecanismo de crecimiento permite la obtención de interfases abruptas cuando se controla cuidadosamente.

En la mayoría de óxidos complejos el enlace está completamente desplazado hacia un carácter iónico prácticamente puro. Este tipo de enlace se caracteriza por la presencia de procesos de transferencia de carga dentro de la celda unidad. Puesto que la interfase entre dos materiales supone la ruptura de la periodicidad química de la estructura cristalina (lo que implica discontinuidades en la valencia y estados de oxidación de los iones constituyentes de la red), el carácter iónico del enlace da lugar a un efecto de desajuste de la polaridad en la secuencia de apilamiento de los planos atómicos y del potencial cristalino de la estructura. Este es un ingrediente nuevo que introduce la interfase y que provoca la reconstrucción electrónica de los constituyentes de la

heteroestructura mediada por variaciones en la densidad electrónica, los parámetros de interacción electrónicos, el ancho de las bandas y la degeneración orbital. La consecuencia última de este proceso de reconstrucción electrónica implica la estabilización de nuevas fases con múltiples estructuras electrónicas, donde cambia la naturaleza del orden magnético y orbital.

### *Efectos de interfase en superredes de óxidos complejos. Motivación y objetivos*

Recientemente, en la literatura se pueden encontrar multitud de trabajos que dan cuenta de estos efectos de interfase. Uno de estos sistemas lo representa la interfase entre dos aislantes de bandas, el  $\text{LaAlO}_3$  y el  $\text{SrTiO}_3$ . En esta heteroestructura se ha encontrado un gas electrónico de alta movilidad en la interfase entre los dos materiales [18]. Este descubrimiento ha generado multitud de trabajos experimentales y teóricos [19-22], puesto que da lugar a una novedosa fase electrónica que no se puede estabilizar en los materiales masivos y además porque ha suscitado un intenso debate sobre el origen extrínseco (vacantes de oxígeno) [23-26] o intrínseco (desajuste de polaridad) de la capa conductora. Posteriores experimentos y modelos teóricos realizados con esta heteroestructura han predicho y detectado la posibilidad de un orden de carga a bajas temperaturas con alineamiento ferromagnético de los espines [22, 27] y la formación de un condensado superconductor [28, 29].

Okamoto y colaboradores realizan un primer avance para una comprensión general del fenómeno de reconstrucción electrónica [30, 31]. Mediante un modelo basado en cálculos de primeros principios estudian las heteroestructuras  $\text{LaTiO}_3$  (aislante de Mott) y el  $\text{SrTiO}_3$  inspirado por el trabajo experimental de Ohtomo y colaboradores, donde se reporta una transición metal aislante mediada por la interfase [32]. El resultado de esta investigación predice que la relajación de la red en el entorno de los iones lantano apantalla el potencial electrostático de éstos y favorece la transferencia de carga desde el  $\text{LaTiO}_3$  hasta el  $\text{SrTiO}_3$ . La relajación de la red también modifica el ancho de banda estabilizando nuevos órdenes orbitales y de espín. Los cálculos muestran que la región cercana a la interfase es siempre metálica.

También se ha encontrado que el fenómeno de transferencia de carga da lugar a interesantes modificaciones en heteroestructuras que combinan cupratos



superconductores con manganitas ferromagnéticas [33], induciendo ferromagnetismo en el superconductor de alta temperatura [34] o superconductividad anómala fotoinducida [35].

El objetivo general que esta tesis se plantea, es la búsqueda y caracterización de efectos de interfase en superredes de óxidos complejos. La elección del estudio de heteroestructuras con orden de superred es debido a tres motivos principales:

- Los efectos de interfase se presentan asociados a regiones muy reducidas de la muestra. Mediante la introducción de motivos repetidos de la heteroestructura se facilita la detección de los cambios inducidos al aumentar el volumen activo de la región afectada.
- Además, la periodicidad adicional en la dirección de crecimiento nos permite hacer una caracterización estructural detallada y cuantificar el desorden presente en las interfases, de una forma más exhaustiva que en cualquier otro tipo de heteroestructuras (películas delgadas, bicapas o tricapas). La cuantificación y caracterización del desorden representa un tema de la máxima importancia pues éste juega un papel determinante en la física que pretendemos estudiar.
- Otro aspecto relevante es que en determinados casos la estructura de superred actúa como amplificador del efecto que pueda inducir la interfase. En estos casos, combinando con experimentos realizados en películas delgadas, bicapas o tricapas, podremos evaluar con mayor fiabilidad la naturaleza de los cambios presentes en los constituyentes individuales de la heteroestructura.

Con el ánimo de facilitar la lectura de esta tesis, cada capítulo se ha escrito de forma que representa un documento individual. Todos ellos se inician con una introducción donde, además del estado del arte, se ilustra la motivación y objetivos de cada investigación en concreto, y se cierra con las conclusiones más relevantes de ésta.

La investigación se centra en tres compuestos referentes de la literatura de sistemas fuertemente correlacionados:  $\text{SrTiO}_3$  (STO),  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO). Dentro del marco de los óxidos complejos conductores iónicos, estudiaremos el efecto de la combinación de  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$  (YSZ) y el  $\text{SrTiO}_3$  en heteroestructuras. Estos materiales presentan los ingredientes básicos para la investigación que hemos propuesto. Además, puesto que son materiales muy conocidos con los que se lleva

trabajando varias décadas, la literatura sobre ellos es abundante lo que nos permitirá diferenciar entre efectos intrínsecos de interfase y efectos propios de los materiales.

El trabajo se organiza de la siguiente manera:

1. El capítulo 2 de esta memoria se dedica a la descripción de las técnicas experimentales empleadas.
2. En el capítulo 3 vamos a estudiar superredes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 / \text{SrTiO}_3$ . El STO es el material típico usado como sustrato para el crecimiento de superconductores de alta temperatura. A lo largo de este capítulo se aborda el efecto del desorden y la influencia de los cambios microestructurales inducidos en la interfase en las propiedades de transporte del superconductor de alta temperatura.
3. A continuación se presentarán los resultados experimentales obtenidos para el sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 / \text{LaMnO}_3$  (capítulo 4). La manganita de lantano es uno de los compuestos de partida de las manganitas de magnetorresistencia colosal. Las heteroestructuras que combinan superconductores de alta temperatura con ferromagnéticos de la familia de las manganitas ha dado lugar a multitud de descubrimientos en los últimos años. El objetivo de este estudio es tratar de aislar los efectos debidos a la interfase de los efectos debidos a la competición de parámetros de orden ya que el LMO es nominalmente antiferromagnético.
4. El problema de la interfase entre materiales aislantes se aborda en el capítulo 5, enfrentando un aislante de bandas,  $\text{SrTiO}_3$ , con un aislante de Mott,  $\text{LaMnO}_3$ . A lo largo de este capítulo se discutirá sobre posibles reconstrucciones electrónicas que puedan aparecer en estos materiales.
5. En el capítulo 6, describimos una nueva vertiente del diseño de materiales con nuevas funcionalidades que consiste en el control del desorden interfacial para promover la movilidad iónica en películas ultradelgadas. Es sabido que la difusión iónica se potencia en estructuras abiertas con elevado grado de desorden posicional, de modo que el objetivo de este capítulo, es estudiar el efecto que sobre la conductividad iónica puedan tener los cambios estructurales debidos a la tensión epitaxial cuando se crecen superredes de capas suficientemente delgadas de materiales con parámetros de red diferentes.
6. Por último se aportarán las conclusiones generales de la tesis.

## 1. I. Referencias

- [1] Y. Tokura. *Phys. Today*, July 2003 pag. 50 (2003)
- [2] N. F. Mott. *Rev. Mod. Phys.* 40, 677 (1968)
- [3] Y. Tokura and N. Nagaosa. *Science* 288, 462 (2000)
- [4] E. Dagotto. *Science* 257, 309 (2005)
- [5] E. Dagotto. *Nanoscale Phase separation and Colossal Magnetoresistance* (Springer, Berlin 2002)
- [6] A. J. Millis. *Nature* **392**, 147 (1998)
- [7] Y. Tokura, ed. *Colossal Magnetoresistance Oxides*, Gordon & Breach, London (2000)
- [8] E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo. *Phys. Reports* 344, 1 (2001)
- [9] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.* 70, 1039 (1998)
- [10] J. Zaanen, G.A. Sawatzky and J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* 55, 418 (1985)
- [11] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Maiti, D. D. Sarma, Y. Tokura and M. Onoda. *Phys. Rev. B* 53, 1161 (1996)
- [12] A. Fujimori, I. Hase, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, K. Takegahara and F. M. de Groot. *Phys. Rev. Lett.* 69, 1796 (1992)
- [13] X. Y. Zhang, M. J. Rozenberg and G. Kotliar. *Phys. Rev. Lett.* 70, 1666 (1993)
- [14] H. Inoue, C. Bergemann, I. Hase and S. R. Julian. *Phys. Rev. Lett.* 88, 236403 (2002)
- [15] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai and Y. Iye. *Phys. Rev. Lett.* 70, 2126 (1993)
- [16] Henrik Kajueter, Gabriel Kotliar and Goetz Moeller. *Phys. Rev. B* 53, 16214 (1996)
- [17] J. Santamaría. *Nature Phys.* 2, 229 (2006)
- [18] A. Ohtomo and H. Hwang. *Nature (London)* 427, 423 (2004)
- [19] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider and J. Mannhart. *Science* 313, 1942 (2006)
- [20] Mark Huijben, Guus Rijnders, Dave H. A. Blank, Sara Bals, Sandra Van Aert, Jo Verbeeck, Gustaaf Van Tendeloo, Alexander Brinkman and Hans Hilgenkamp. *Nat. Mater.* 5, 556 (2006)
- [21] N. Nakagawa, H. Y. Hwang and D. A. Muller. *Nat. mater.* 5, 204 (2006)

- [22] R. Pentcheva and W. E. Picket. *Phys. Rev. B* 74, 035112 (2006)
- [23] W. Siemons, G. Koster, H. Yamamoto, W. A. Harrison, G. Lucovsky, T. H. Gebale, D. H. Blank and M. R. Beasley. *Phys. Rev. Lett.* 98, 196802 (2007)
- [24] G. Herranz, M. Basletic, M. Bibes, C. Carrétéro, E. Tafrá, E. Jacquet, K. Bouzehouane, C. Deranlot, A. Hamzic, J. M. Broto, A. Barthélémy and A. Fert. *Phys. Rev. Lett.* 98, 216803 (2007)
- [25] A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claeson and D. Winkler. *Phys. Rev. B* 75, 121404(R) (2007)
- [26] A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, T. Claeson and D. Winkler. <http://arxiv.org/abs/0704.1050>
- [27] A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank and H. Hilgenkamp. *Nat. Mater.* 6, 493 (2007)
- [28] N. Pavlenko and T. Kopp. *Phys. Rev. B* 72, 174516 (2005)
- [29] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammer, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Müller, J.-M. Triscone and J. Mannhart. Publicado on line en Science el 6 de Agosto de 2007
- [30] S. Okamoto and A. Millis. *Nature (London)* 428, 630 (2004)
- [31] S. Okamoto, A. J. Millis and N. A. Spaldin. *Phys. Rev. Lett.* 97, 056802 (2006)
- [32] A. Ohtomo, D. A. Müller, J. L. Grazul and H. Hwang. *Nature (London)* 419, 378 (2002)
- [33] A. Hoffmann, S. G. te Velthuis, Z. Sefrioui, J. Santamaría, M. Fitzsimmons, S. Park and M. Varela. *Phys. Rev. B* 72, R140407 (2005)
- [34] J. Chakhalian, J. W. Freeland, G. Strajer, J. Stremper, G. Khaliullin, J. C. Cezar, T. Charlton, R. Dalgliesh, C. Bernhard, G. Cristiani, H. U. Habermeier and B. Keimer. *Nature Phys.* 2, 244 (2006)
- [35] V. Peña, T. Gredig, J. Santamaría, and I. K. Schuller. *Phys. Rev. Lett.* 97, 057002 (2006)

## Capítulo II

### Técnicas Experimentales

#### 2. I. Crecimiento de heteroestructuras: sistema de pulverización catódica.

Las muestras estudiadas en esta tesis han sido crecidas mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering) con un sistema de alta presión de oxígeno del Departamento de Física Aplicada III (Universidad Complutense de Madrid). Este sistema se instaló en la sala blanca de dicho departamento en Marzo de 2005. En la figura 1 se muestra una fotografía del sistema de crecimiento.

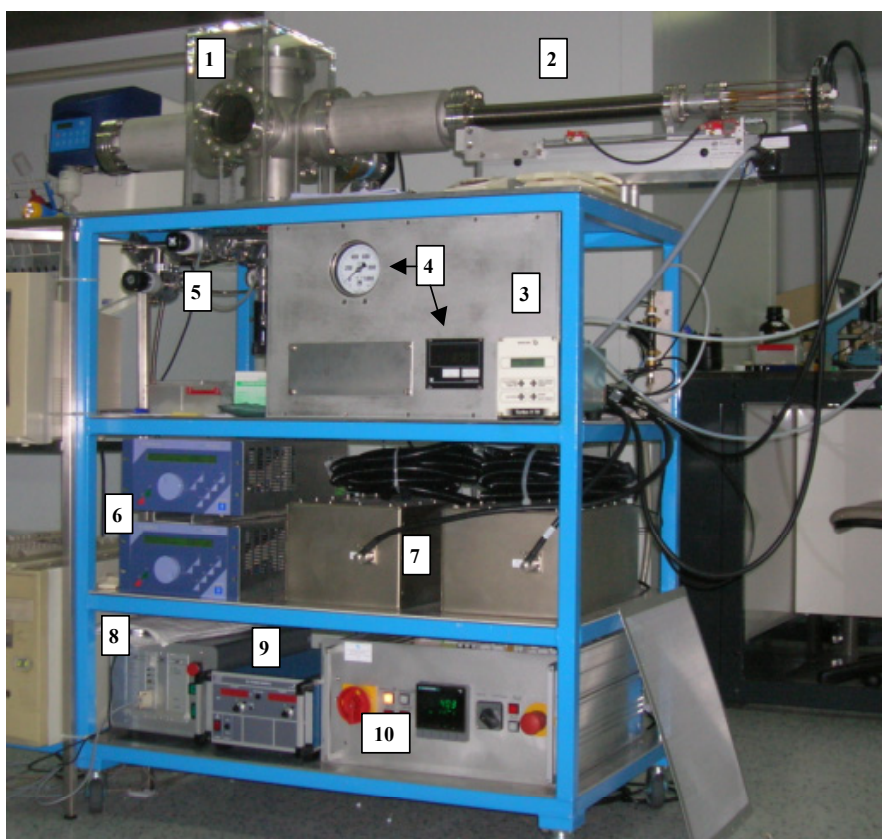


Figura 1: Sistema de pulverización catódica utilizado para el crecimiento de las muestras. 1: Cámara de crecimiento. 2: Brazo móvil. 3: Controlador de la bomba turbomolecular. 4: Medidores de presión. 5: Válvulas de control de presión. 6: Fuentes de radiofrecuencia. 7: Cajas de acoplo de las fuentes de radio frecuencia. 8: Control del brazo móvil. 9: Fuente de corriente continua. 10: Controlador del horno y caja de conexiones del sistema.

La pulverización catódica tiene lugar en una cámara (1 en la figura 1) en la que se introduce una atmósfera de gas oxígeno de alta pureza a alta presión (2.9 mbar).

Previamente, en la cámara se realiza una etapa de limpieza mediante su evacuación. Con este fin el equipo tiene instalado un sistema de vacío que consta de:

1. Bomba turbomolecular. Esta tiene dos modos de operación, cuando funciona con el máximo número de revoluciones (75 krpm) nos permite alcanzar un vacío en la cámara del orden de  $10^{-6}$  mbar. En el segundo modo de operación (44 krpm) la bomba se emplea para la recirculación del oxígeno en la cámara, a través de una reducción de la sección de entrada de la bomba.
2. Bomba de membrana, que cumple dos funciones distintas. La primera de ellas es la evacuación previa de la cámara, en la que se alcanza un vacío de  $10^{-1}$  mbar, mientras que durante el resto de operaciones sirve de apoyo a la bomba turbomolecular.

La introducción de oxígeno en la cámara se realiza a través de una válvula de agujas cuando se pretende controlar el flujo de gas o a través de una válvula de venteo cuando se requiere alcanzar una elevada presión en un corto plazo de tiempo (5 en la figura 1). La presión se controla mediante dos medidores distintos para alta y baja presión (4 en la figura 1). Dentro de la cámara se encuentran los blancos de los materiales que vamos a crecer, así como los sustratos sobre los que se van a depositar los diferentes materiales. Los blancos se montan en línea en un brazo móvil (2 en la figura 1) que queda automatizado mediante la conexión del control (8 en la figura 1) a un PC a través de su puerto serie. Para iniciar la ionización del gas es necesario aplicar una tensión de polarización negativa al blanco, procedente de una fuente de continua (sputtering DC) (9 en la figura 1), apropiada para materiales de baja resistencia eléctrica como el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) o por el contrario, de una fuente de radiofrecuencia (sputtering RF) (6 y 7 en la figura 1) en el caso de materiales aislantes  $\text{SrTiO}_3$  (STO),  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (8 %)  $\text{ZrO}_2$  (92 %) (YSZ), para evitar que se acumule carga eléctrica en la superficie del blanco. Los iones de oxígeno se ven atraídos por el campo eléctrico a la superficie del blanco, bombardeándolo y produciendo la disgregación atómica del mismo. Los átomos extraídos se transportan a través de la fase gaseosa y se depositan en el sustrato dando lugar a la película delgada. Blanco y sustratos se encuentran enfrentados durante el crecimiento. La alta presión de oxígeno previene de efectos de re-sputtering, bombardeo del sustrato, y además favorece una completa termalización mediante los choques múltiples de los iones con la atmósfera, consiguiendo ritmos de crecimiento muy lentos (0.5-1

nm / min). Por otra parte, la alta temperatura a la que se encuentra el sustrato asegura la difusión superficial de los iones sobre la película favoreciendo un crecimiento ordenado de las películas, con una buena calidad estructural. El sistema calefactor consiste en un horno inconel refrigerado y apantallado que permite alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C en atmósfera de oxígeno puro a alta presión [1]. El controlador del horno (10 en la figura 1) nos permite programar la historia térmica de la muestra antes, durante y después del crecimiento.

Tanto el YBCO como el YSZ o el STO tienden a crecer con deficiencia de oxígeno en la estructura de modo que para optimizar sus propiedades es necesario realizar un recocido in situ. Las heteroestructuras que contienen YSZ en alguna de sus capas se oxigenaron a 800 °C a una presión de 800 mbar y se recoció a 550 °C durante 5 minutos. El resto de muestras se oxigenaron a 600 °C y tuvieron un tratamiento de recocido idéntico al anterior

## **2. II. Caracterización estructural.**

Para la comprensión de las propiedades físicas de las heteroestructuras es necesario una caracterización estructural precisa de las muestras. Para materiales de alto valor añadido, como los que se discuten en esta memoria, los niveles de tolerancia estructurales tienen que verse reducidos. Por tanto, resulta imprescindible tener un conocimiento muy preciso de la composición, espesores de capas individuales y totales, grado de epitaxia, defectos, etc.

### **2. II. a. Difracción de rayos X (XRD).**

El análisis mediante difracción de rayos X está suficientemente desarrollado como para poder obtener información cualitativa y cuantitativa de la calidad cristalina, tensión, rugosidad, interdifusión, ... Esta técnica no debe usarse de forma aislada, sino que se debe comparar y complementar con otras, sin embargo resulta ser muy ventajosa por tratarse de una técnica no destructiva. Mediante esta técnica tenemos acceso a una valiosa información que nos permitirá conocer la orientación con la que crecen las láminas individuales, el espesor de las películas delgadas, la longitud de modulación en el caso de superredes y la longitud de coherencia estructural. Además nos permitirá identificar el desorden de las heteroestructuras y su cuantificación. A continuación se

discuten las técnicas de difracción de rayos x de ángulo bajo (o reflectividad,  $2\theta < 10^\circ$ ), la difracción de ángulo alto ( $2\theta > 10^\circ$ ) y el refinamiento de los datos experimentales mediante el software Suprex9.0. También se realiza un análisis de los experimentos de rayos X denominados “mapas del espacio recíproco” que nos permiten estudiar la cristalografía del plano de crecimiento de las muestras.

### 2. II. a. i. Obtención de los difractogramas

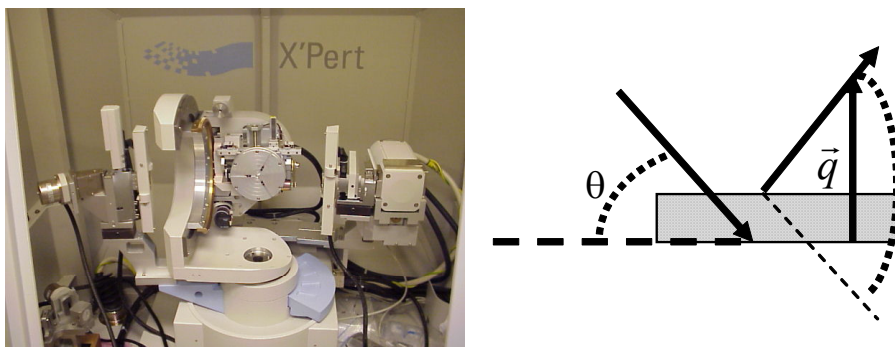


Figura 2: Vista interior del difractómetro Philips MRD X'pert. Esquema de la geometría de Bragg, utilizada en el difractómetro.

Los difractogramas se han obtenido en un difractómetro Philips MRD X'pert (ver figura 2), utilizando como fuente de radiación un tubo de rayos X como anticátodo de Cu operado a 45 kV y 40 mA, situado en el CAI de difracción de rayos X de la UCM. La radiación empleada contiene las líneas del Cu  $K\alpha_1 = 0.15406$  nm y  $K\alpha_2 = 0.15444$  nm. La geometría de medida es la geometría de Bragg o  $\theta - 2\theta$ , en la que se cambia el ángulo de incidencia  $\theta$  del haz de rayos X sobre la muestra, y de forma sincronizada se gira el detector un ángulo  $2\theta$ , de manera que la radiación detectada corresponde a la dirección de reflexión, como muestra la figura 2. La alineación se realiza de forma que el vector de dispersión de rayos X,  $\vec{q}$ , es perpendicular al sustrato, de manera que los picos de difracción que se observen están relacionados con distancias en esta dirección. Para muestras seleccionadas se han realizado difractogramas  $\theta - 2\theta$  en la línea española (Spline) del ESRF (Grenoble, Francia), en estos experimentos se empleó una radiación monocromática con  $\lambda_x = 0.885$  Å.

### 2. II. a. ii. Difracción de rayos X de ángulo alto

La red de un sólido, formada por planos paralelos separados una distancia  $d$ , refleja las ondas incidentes de forma especular. Cuando un frente de ondas incide sobre el cristal,



cada plano refleja una pequeña fracción de la radiación, por lo que los haces difractados aparecen cuando las reflexiones de los planos atómicos paralelos interfieren constructivamente como en el esquema de la figura 3. La diferencia de camino recorrido por los rayos reflejados en dos planos adyacentes es  $2d\text{sen}\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo que forman el haz incidente y la familia de planos considerada. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de camino de la radiación reflejada por los planos sucesivos es un número entero  $n$  de longitudes de onda  $\lambda$ . Por tanto, la condición para que haya interferencia constructiva de la radiación incidente, conocida como ley de Bragg [2, 3], es:

$$2d_{hkl} \text{sen}\theta = n\lambda_x \quad (1)$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos con índices  $\{hkl\}$ ,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación,  $\lambda_x$  es la longitud de onda de los rayos X y  $n$  es un número entero que representa el orden de la reflexión.

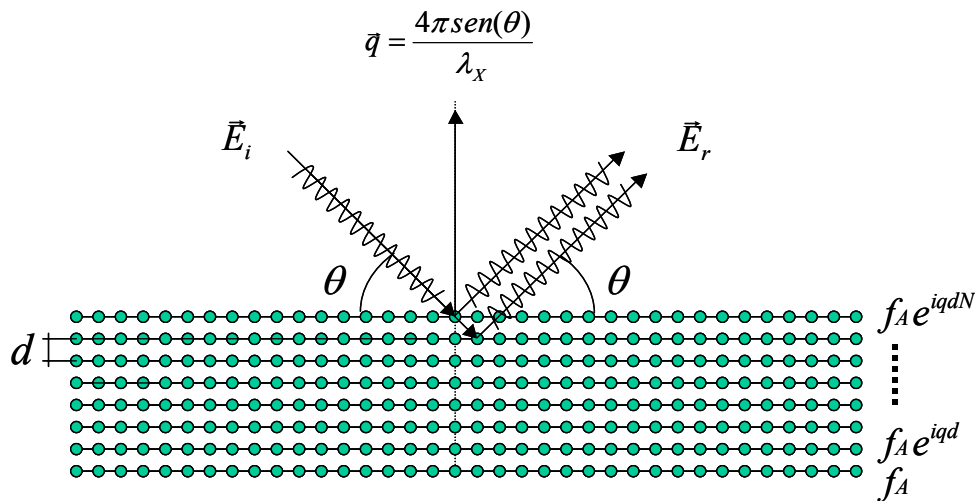


Figura 3: Reflexión de Bragg para una familia de planos cristalinicos separados por una distancia  $d$ . Los rayos incidentes y reflejados se muestran para dos planos adyacentes. La diferencia de camino óptico recorrido por ambos es  $2d\text{sen}(\theta)$ .

Si crecemos muestras monocristalinas orientadas en la dirección de crecimiento, teniendo en cuenta la geometría especular, en un difractograma de ángulo alto sólo están en posición de Bragg las familias de planos paralelos a la superficie del sustrato. Se obtienen así, picos correspondientes a la reflexión (001), y por tanto a familias de planos  $\{hkl\}$  perpendiculares al eje  $c$ .

Mediante la difracción de rayos X obtenemos información de la estructura de los materiales en escala atómica, pero promediada sobre extensiones grandes, que serán

del orden de la longitud de coherencia estructural, que podemos evaluar a partir de la anchura de los picos según la fórmula de Scherrer [2]:

$$\xi = \frac{0.9 \lambda}{b \cos \theta} \quad (2)$$

donde  $b$  es la anchura a mitad de altura del pico correspondiente y  $\theta$  es el ángulo del mismo.

Utilizando la geometría de Bragg, mediante barridos  $\theta - 2\theta$  cambiamos el ángulo de incidencia,  $\theta$ , de los rayos X sobre la muestra que gira a una velocidad angular constante, y sincronizadamente el detector gira al doble de velocidad,  $2\theta$ , de manera que la radiación detectada corresponde a la dirección de reflexión.

Podemos realizar curvas de basculamiento (*rocking curves*), mediante barridos en  $\theta$ . Para ello se fija un ángulo  $2\theta$  entre la fuente de rayos X y el detector, y se cambia el ángulo de incidencia mediante la rotación de la muestra. Mediante esta técnica seremos capaces de realizar una correcta alineación de la muestra con el difractor y además nos será útil para comprobar el grado de textura o mosaicidad de las películas crecidas, ya que la anchura a mitad de altura de las curvas de basculamiento se utiliza como medida de la distribución angular de planos de una familia.

#### Difracción de rayos X de ángulo alto de películas delgadas

Cuando la dimensión del cristal, en la dirección del vector de dispersión que estamos midiendo, se reduce hasta el orden de los nanómetros aparecen nuevos máximos en el patrón de difracción de la muestra (ver figura 4). Estos son conocidos como máximos de espesor finito y son consecuencia de la diferencia de camino óptico recorrido por los rayos X reflejados en el primer y último plano de la muestra (interfase película-sustrato e interfase película-aire). Para determinar el espaciado de estos máximos debemos resolver el factor de estructura del cristal, ya que según la teoría cinemática [2], la intensidad de rayos X difractada es directamente proporcional al cuadrado del módulo de dicho factor de estructura. Si consideramos que cada plano cristalino refleja especularmente la radiación incidente, el factor de estructura es la superposición de la radiación dispersada en cada uno de estos planos, por lo que tenemos:

$$F_A = f_A + f_A e^{iqd} + \dots + f_A e^{iqdN} = f_A \frac{1 - e^{iqdN}}{1 - e^{iqd}} \quad (3)$$

donde  $f_A$  es el factor de dispersión atómico,  $q$  el vector de dispersión,  $d$  la distancia interplanar y  $N$  el número de planos atómicos de la muestra (ver figura 3). El cuadrado del módulo del factor de estructura toma la forma:

$$I \propto \langle F F^* \rangle = \frac{\text{sen}^2\left(\frac{1}{2}Ndq\right)}{\text{sen}^2\left(\frac{1}{2}dq\right)} \quad (4)$$

Puesto que el vector de dispersión de los rayos X toma los valores:

$$\bar{q} = \frac{4\pi \text{sen}(\theta)}{\lambda_x} \quad (5)$$

tenemos entonces dos condiciones en las que la intensidad tomará un valor máximo. La primera de ellas es que el denominador de la ecuación 4 se haga cero y el resultado de esta operación no es más que la ley de Bragg (ecuación 1). Además cuando el numerador de la ecuación 4 tome un valor máximo tendremos la segunda condición para obtener un máximo de difracción:

$$\text{sen}^2\left(\frac{1}{2}Ndq\right) = 1. \quad (6)$$

puesto que el número de planos atómicos multiplicado por la distancia interplanar es el espesor total del cristal,  $t$ , tenemos entonces:

$$4t \text{sen}(\theta) = (2n + 1)\lambda_x \quad (7)$$

Mediante esta expresión y a partir de la indexación de los máximos de espesor finito de los patrones de difracción de ángulo alto se calcula de forma sencilla el espesor total de las muestras.

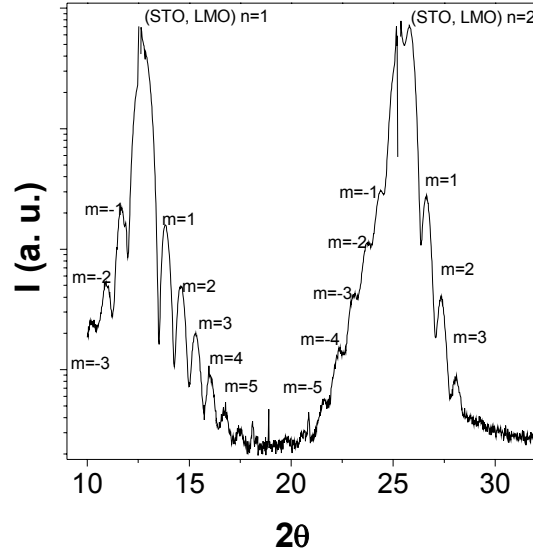


Figura 4: Patrón de difracción de rayos X de una película delgada de  $\text{LaMnO}_3$  de 17 celdas unidad (con un *capping* de 2 celdas unidad de  $\text{SrTiO}_3$ ) obtenido mediante radiación de  $\lambda = 0.855 \text{ \AA}$ . En la figura se han indexado los máximos de difracción debidos a la periodicidad de la estructura en la dirección (001) como n, mientras que los máximos de difracción debidos al espesor finito de la muestra se han indexado como m.

#### Difracción de rayos X de ángulo alto de una superred

En el caso de que la heteroestructura que consideremos consista en la repetición periódica de dos materiales apilados coherentemente, en el diagrama de difracción de la muestra aparecerán unos nuevos máximos de intensidad relacionados con la periodicidad artificial que se la denomina longitud de modulación de la superred y que se define como [4]:

$$\Lambda = N_A c_A + N_B c_B \quad (8)$$

donde  $c_A$  y  $c_B$  son los parámetros de red en la dirección de crecimiento y  $N_A$  y  $N_B$  el número de celdas unidad de los materiales A y B respectivamente. Obtendremos un máximo de difracción de superred siempre y cuando la longitud de coherencia estructural en la dirección perpendicular de las capas sea mayor que la longitud de modulación ( $\xi > \Lambda$ ). Las posiciones de los máximos de superred se indexan, por conveniencia, alrededor de la constante de red promedio de la superred:

$$2 \frac{\sin(\theta)}{\lambda_x} = \frac{1}{d} \pm \frac{n}{\Lambda} \quad (9)$$

donde n es un número entero que indexa el orden del pico satélite alrededor del pico de Bragg y el parámetro de red promedio vale:

$$\bar{d} = \frac{\Lambda}{(N_A + N_B)} \quad (10)$$

Las únicas cantidades que se pueden determinar directamente de la posición de los picos son  $\bar{d}$ ,  $\Lambda$  y  $\xi$ . Esta última se obtiene a partir de la anchura a mitad de altura de los picos.

Para una superred ideal el factor de estructura se puede describir como:

$$F_{SL} = F_A + F_B e^{iq t_A} \quad (11)$$

donde  $F_A$  y  $F_B$  son los factores de estructura de cada constituyente y  $t_A$  es el grosor de la capa A, que introduce el término de fase necesario para incluir el desplazamiento relativo de ambas capas. De esta forma aparecen máximos principales de difracción asociados al parámetro de red promedio de  $c_A$  y  $c_B$ , y máximos secundarios o satélites correspondientes a una distancia interplanar igual a  $\Lambda$ , la longitud de modulación de la superred.

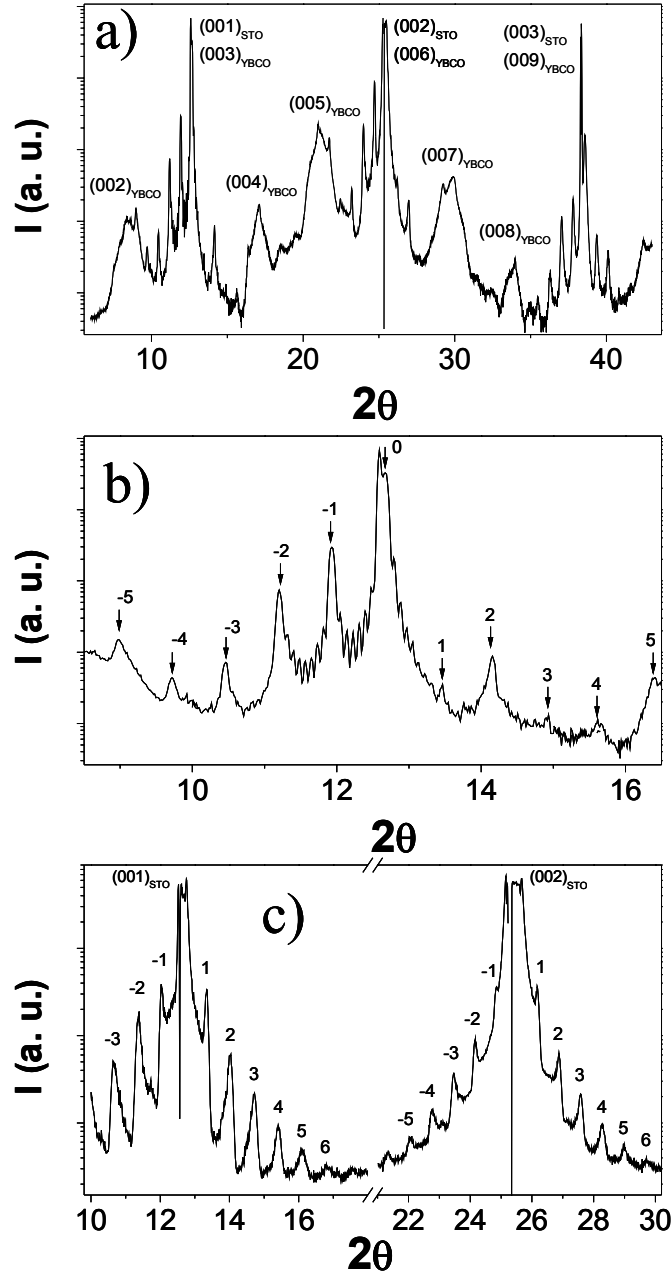


Figura 5: Diagramas de difracción de rayos X de ángulo alto de las superredes ( $\text{YBCO}_{3 \text{ c.u.}} / \text{LMO}_{8 \text{ cu}})_9$  (paneles (a) y (b)) y ( $\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c.u.}})_8$  (panel (c)). El panel (b) es una ampliación de la medida mostrada en el panel (a) para poder apreciar las oscilaciones debidas al espesor finito de la muestra y una mejor apreciación de los picos satélites de superred.

En la figura 5 se muestra un ejemplo de difracción de rayos X de ángulo alto de dos superredes distintas. En esta figura se pueden apreciar los máximos de difracción debidos a la periodicidad de cada constituyente de la heteroestructura, los máximos de superred con sus correspondientes satélites, e incluso máximos de espesor finito debidos al espesor total de la superred.

### 2. II. a. iii. Difracción de ángulo bajo, reflectividad de rayos X.

Diremos que realizamos un diagrama de difracción de rayos x de ángulo bajo, o reflectividad, cuando el rango angular de barrido sea  $2\theta < 15^\circ$ . En la geometría de Bragg, la longitud del vector de dispersión correspondiente a dicho rango angular, está generalmente relacionada con distancias mayores que el espaciado entre las familias de planos cristalográficos de los materiales estudiados. Las distancias  $d$  que dan lugar a los fenómenos de difracción serán  $d \sim 1/q > 6 \text{ \AA}$ , por lo que el contraste es independiente de la estructura cristalina. En este tipo de medidas los rayos x son sensibles a la composición química del material a través del índice de refracción, que es proporcional a la densidad electrónica promedio [5]:

$$n = 1 - \frac{\rho_N r_e \lambda_X^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f' - i\Delta f'') \quad (12)$$

siendo  $\rho_N$  la densidad atómica,  $r_e$  el radio clásico del electrón ( $r_e = 2.818 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ ),  $\lambda_X$  la longitud de onda de los rayos X,  $f_0$  el factor de dispersión atómico y  $\Delta f'$  y  $\Delta f''$  las correcciones que tienen en cuenta la dispersión anómala. El índice de refracción es un número complejo que suele escribirse como  $n = 1 - \delta - i\beta$ , siendo:

$$\delta = \frac{\rho_N r_e \lambda_X^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f') \quad (13)$$

$$\beta = \frac{\rho_N r_e \lambda_X^2}{2\pi} \Delta f'' \quad (14)$$

La parte real del índice de refracción se escribe como  $1 - \delta$ , en óxidos complejos  $2\delta$  vale aproximadamente  $3 \cdot 10^{-5}$ .

Si consideramos una película delgada que esta siendo irradiada por un haz de rayos X, tenemos que parte de la radiación incidente se refleja en la superficie y parte penetra en la película. La radiación que penetra en el material se refleja de nuevo en la interfase película - sustrato y vuelve a atravesar la superficie de la película (ver figura 6). Cuando ambos haces interfieren dan lugar a un diagrama de máximos y mínimos que se denominan como oscilaciones de espesor finito (ver figura 6 (b)). Cuando empleamos incidencia rasante, el haz de rayos X recorre distancias mayores en la película que en los experimentos de ángulo alto, por lo que es sensible al índice de refracción del medio que atraviesa sufriendo una desviación de su trayectoria que viene de terminada por la ley de Snell ( $n_1 \text{sen}(\alpha_1) = n_2 \text{sen}(\alpha_2)$ ) (ver figura 6 (a)).

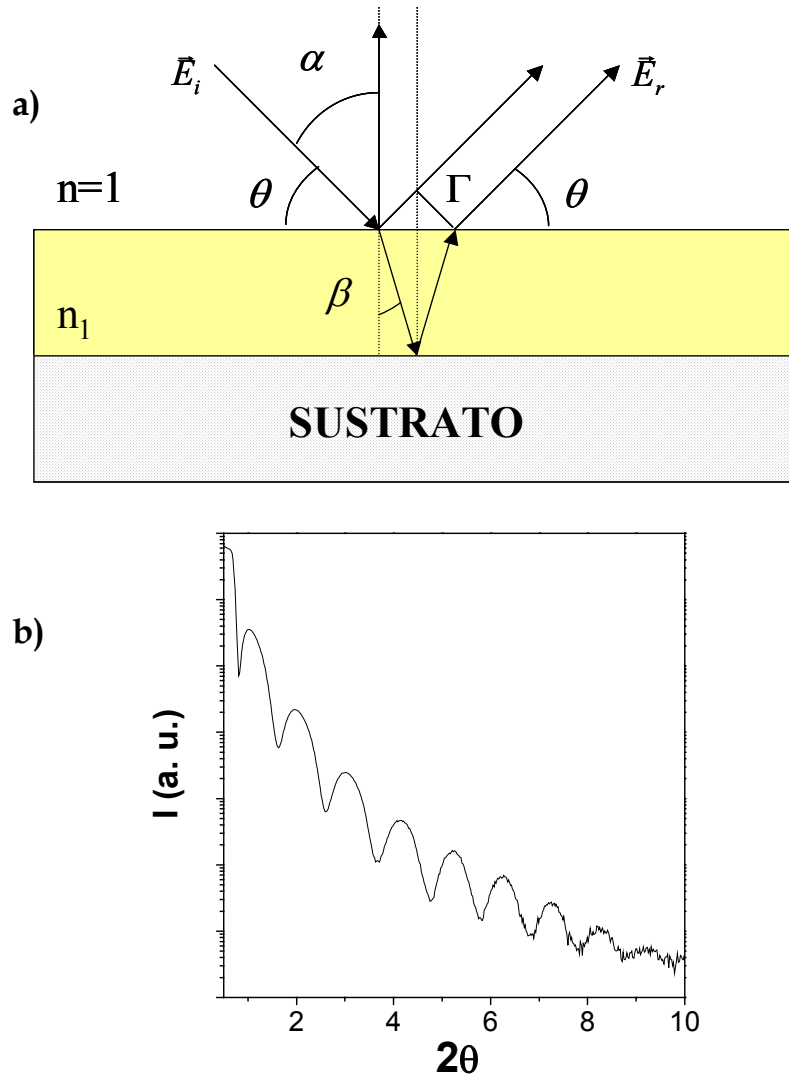


Figura 6: (a) Diagrama esquemático que muestra la reflexión de la radiación en una película delgada. (b) Curva de reflectividad de una película de  $\text{LaMnO}_3$  de 80 Å.

Obtendremos un máximo o un mínimo de difracción cuando la diferencia de camino óptico de los rayos X reflejados en las interfases película-aire y película-sustrato sea un número entero de veces su longitud de onda,

$$\Gamma = 2n_1d \cos(\beta) = m\lambda_x \quad (15)$$

donde  $\Gamma$  es la diferencia de camino óptico,  $n_1$  el índice de refracción del material,  $d$  el espesor total de la película y  $\lambda_x$  la longitud de onda de la radiación incidente. El valor de  $m$  depende de los índices de refracción del cristal depositado y del sustrato sobre el que se deposita la muestra. La conservación de la componente tangencial de una onda electromagnética al ser reflejada por un medio con diferente índice de refracción (diferente densidad electrónica) impone que cuando una onda electromagnética se



refleja en un medio con mayor índice de refracción sufre un cambio de fase ( $\pi$ ), mientras que en la situación contraria no lo sufre, por lo que obtenemos:

- $n_{\text{SUSTRATO}} > n_{\text{PELÍCULA}} \Rightarrow m = n - \frac{1}{2}$ , si la interferencia es constructiva (máximos)
- $n_{\text{SUSTRATO}} > n_{\text{PELÍCULA}} \Rightarrow m = n$ , si la interferencia es destructiva (mínimos)
- $n_{\text{SUSTRATO}} < n_{\text{PELÍCULA}} \Rightarrow m = n$ , si la interferencia es constructiva (máximos)
- $n_{\text{SUSTRATO}} < n_{\text{PELÍCULA}} \Rightarrow m = n - \frac{1}{2}$ , si la interferencia es destructiva (mínimos)

Para resolver la ecuación 15 empleamos:

$$\text{sen}(\alpha) = n_1 \text{sen}(\beta) \quad (16)$$

y se obtiene que

$$2d\sqrt{n^2 - \cos^2 \theta} = m\lambda \quad (17)$$

Teniendo en cuenta:

$$n^2 = 1 - 2\delta, \text{ puesto que } \delta^2 \approx 0 \quad (18)$$

Obtenemos la ley de Bragg para posiciones angulares de los máximos y de los mínimos en experimentos con incidencia rasante:

$$\text{sen}^2 \theta = \left[ \frac{(n-k)\lambda_x}{2d} \right]^2 + 2\delta \quad (19)$$

donde  $d$  es el espesor de la película,  $1 - \delta$  es la parte real del índice de refracción, y  $k = 0$  se corresponderá con un mínimo de intensidad, mientras que  $k = \frac{1}{2}$  será un máximo, si el sustrato tiene una densidad electrónica mas baja que la película [6], como ya se ha explicado en un párrafo anterior.

En los diagramas de reflectividad de rayos X de superredes (ver figura 7 (b)), obtenemos dos patrones de interferencia diferentes. El primero de ellos, como acabamos de ver, es debido al espesor total de la muestra y es sensible al índice de refracción promedio de la superred. Además, debido a la modulación artificial de la superred aparecen nuevos máximos en las posiciones angulares dadas por la ley de Bragg para incidencia rasante de superredes (ver figura 7 (a)),

$$\text{sen}^2 \theta = \left[ \frac{n\lambda_x}{2d} \right]^2 + 2\delta \quad (20)$$

Esta es una ecuación prácticamente igual a la ecuación 19. La única diferencia es que en este caso el orden de difracción siempre es un número entero, puesto que el patrón de interferencia que da lugar a los máximos de superred surge de la interferencia de ondas reflejadas en interfaces idénticas y por lo tanto la onda no sufre un cambio de fase neto.

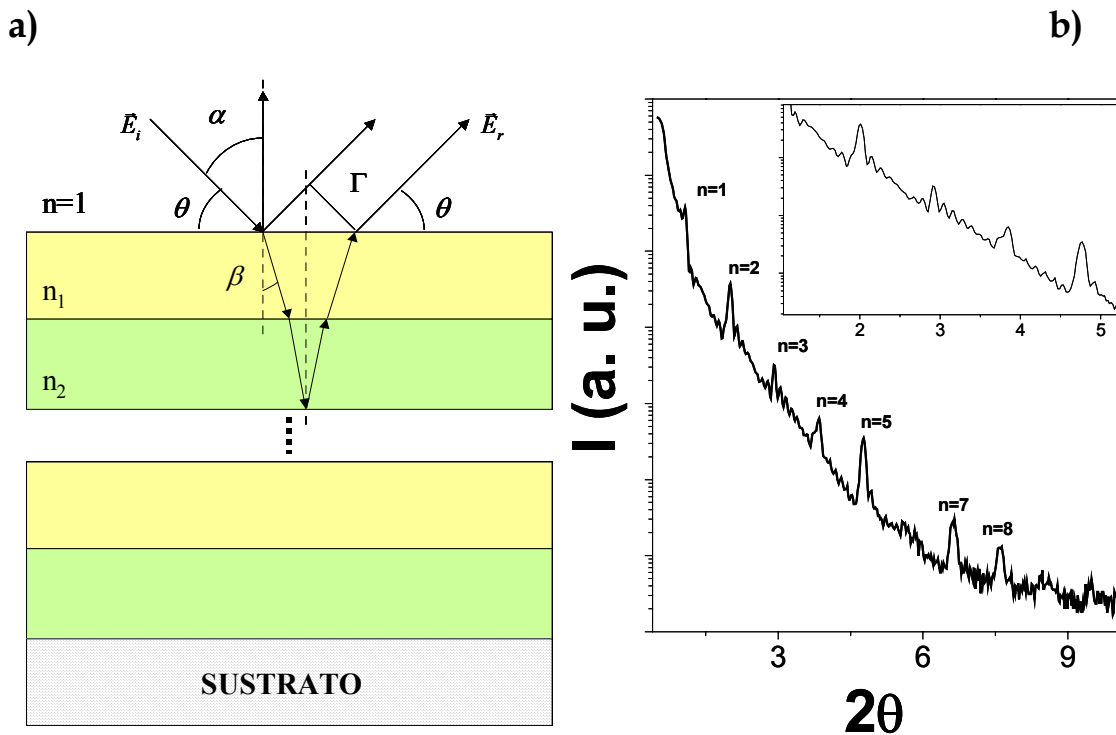


Figura 7: Ilustración esquemática de la reflexión que da lugar a los máximos de superred en las medidas de reflectividad de rayos X. Diagrama de reflectividad de rayos X de una muestra consistente en el apilamiento de 8 bicapas constituidas por 17 celdas unidad de  $\text{LaMnO}_3$  y 8 celdas unidad de  $\text{SrTiO}_3$ )

En los experimentos de reflectividad de rayos X el ángulo de incidencia es muy bajo, de esta manera, estaremos promediando sobre extensiones grandes de la muestra. La aparición de oscilaciones de espesor finito indica una planitud superficial mejor que una celda unidad sobre distancias laterales largas, al menos mayores que el espesor total de la muestra. Las fluctuaciones de espesor de la capa disminuyen la intensidad de los picos aumentando la anchura de las líneas, siendo los órdenes altos los más afectados, por lo que en las películas rugosas estas se ven amortiguadas rápidamente.

## 2. II. a. iv. Difracción de rayos X en el plano. Mapas del espacio recíproco

Esta técnica experimental nos permite el estudio cristalográfico de las muestras en el plano basal, perpendicular a la dirección de crecimiento. A través de este tipo de experimentos somos capaces de obtener los parámetros de red de las muestras en el plano, lo que nos conduce a una información directamente relacionada con el grado de tensión epitaxial de los distintos constituyentes de la superred. Todos los experimentos de difracción de rayos X fuera del plano que se presentan en esta memoria, han sido realizados en la línea española (BM25) del anillo sincrotrón del ESRF (Grenoble, Francia). Estos se obtuvieron durante una estancia de diez días dentro del marco del experimento, "*Correlation between magnetic properties and atomic structure at the interface in LaMnO<sub>3</sub> based heterostructures*", financiado por la Unión Europea, y llevado a cabo en el mes de Mayo de 2007.

El empleo de radiación sincrotrón para estudios de este tipo presenta una serie de ventajas adicionales a las medidas realizadas con radiación convencional proveniente de un ánodo de cobre:

- El brillo del haz de rayos X que se ha empleado para estos experimentos es del orden de  $10^{12}$  fotones  $s^{-1}$ , esto es varios ordenes de magnitud superior al brillo obtenido con cualquier difractómetro convencional. Esta característica del haz, nos posibilita la detección de señales provenientes de volúmenes de muestra realmente pequeños. Este es el caso de las medidas de difracción de rayos X en el plano, donde al obtener señal de haces difractados por familias de planos diferentes del plano normal a la dirección de crecimiento, el volumen de muestra al que tenemos acceso es muy pequeño ya que el cristal que queremos observar tiene unas pocas celdas unidad en la dirección de crecimiento. Además, el elevado flujo de fotones nos permite la observación de órdenes de difracción asociados a pequeña intensidad, que en un difractómetro convencional pueden quedar por debajo del fondo de escala.
- Los experimentos se han realizado con una radiación de energía 15 keV. La longitud de onda de los rayos X es por lo tanto de 0.855 Å, lo que implica una compresión del diagrama de difracción permitiéndonos la observación de picos de difracción con un mayor índice de difracción. Esta disminución de la longitud

de onda del haz incidente, junto al tratamiento previo del haz (monocromadores, filtros, rendijas ...) nos proporciona una elevada precisión en los datos obtenidos debido a la alta resolución del instrumento.

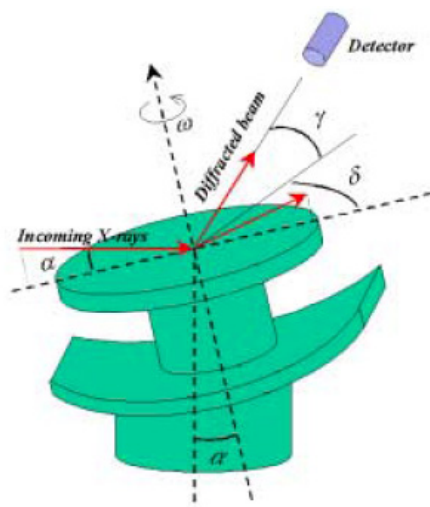


Figura 8: Ilustración esquemática del difractómetro de seis círculos en geometría vertical empleado en la obtención de mapas del espacio recíproco.

Todas las medidas fueron realizadas en un difractómetro de seis círculos en geometría vertical. En la figura 8 se muestra un dibujo esquemático de este sistema. Este tipo de difractómetros presentan tres grados de libertad diferentes para la muestra ( $\chi$ ,  $\phi$  y  $\omega$ ), dos grados de libertad para el detector ( $\delta$  y  $\gamma$ ), y la rotación conjunta ( $\alpha$ ) que nos permite inclinar el portamuestras y el brazo del detector de forma sincronizada. Típicamente  $\chi$  y  $\phi$  son usados para la alineación de las muestras, mientras que  $\omega$  se emplea para rotar la muestra en la dirección normal a la superficie.  $\delta$  es el ángulo que forman las proyecciones en la superficie de los haces incidente y difractado, y  $\gamma$  es el ángulo de salida que forman la proyección del haz difractado y el detector.  $\alpha$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X. Para realizar las medidas fuera del plano se emplea el círculo  $\gamma$  ( $\delta = 0$ ), mientras que para las medidas en el plano se emplea el círculo  $\delta$  ( $\gamma = 0$ ). El difractómetro de seis círculos está automatizado mediante un ordenador PC que, a través de un sencillo programa, realiza una transformación no lineal convirtiendo las unidades del espacio recíproco en los ángulos de giro del difractómetro. De esta forma al realizar los experimentos uno sólo debe conocer la reflexión sobre la que se desea situar y el programa ajusta todas las posiciones angulares del difractómetro.

Los mapas del espacio recíproco consisten en la exploración bidimensional de un nodo

de la red recíproca (H K L). Para su realización es necesario la alineación previa del cristal que pretendemos caracterizar. Esta se consigue mediante la obtención de la matriz de orientación de la muestra que típicamente se calcula empleando como referencia el sustrato. Dicha matriz de orientación se obtiene conociendo la posición exacta de diferentes nodos de la red recíproca, por lo que es conveniente maximizar la señal del mayor número de reflexiones posibles del sustrato. Una vez realizada la orientación de la muestra, el mapa del espacio recíproco no es más que el barrido de una de las direcciones del espacio recíproco (por ejemplo H) para distintos valores de otra dirección (K), manteniendo la tercera constante (L).

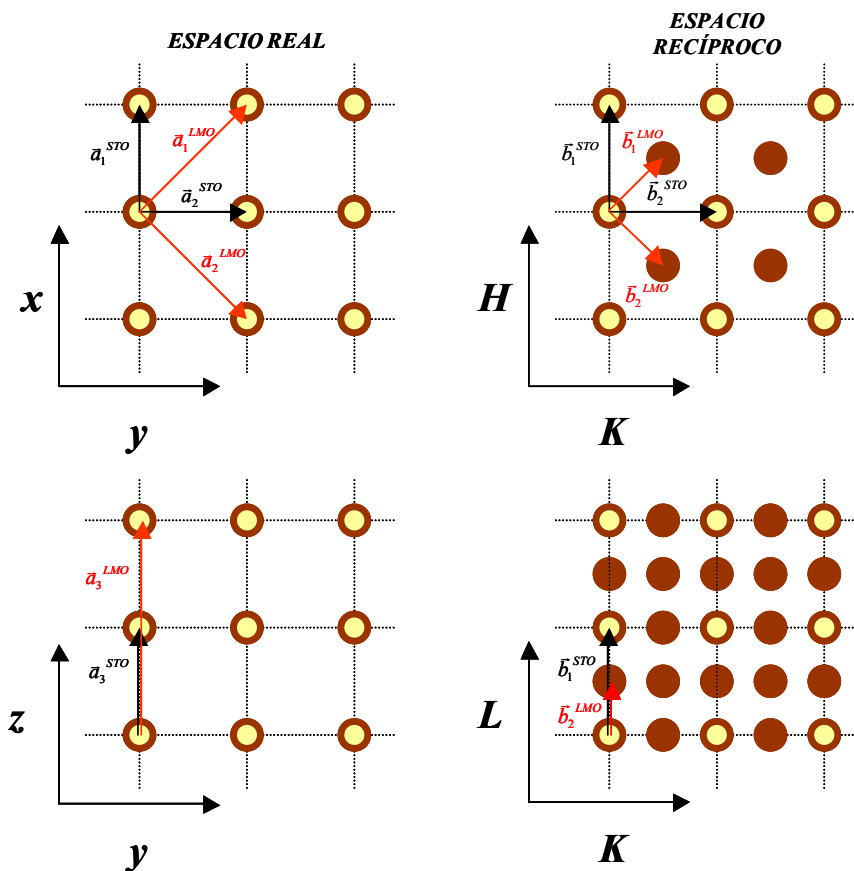


Figura 9: Ilustración esquemática de la red real y recíproca de una superestructura  $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}b \times 2c$   $R45$ . Los puntos amarillos representan las posiciones ocupadas por titanios en el  $\text{SrTiO}_3$ , mientras que los puntos marrones representan las posiciones ocupadas por el manganeso en el  $\text{LaMnO}_3$ .

Para poder estudiar de manera individual los constituyentes de una heteroestructura mediante mapas del espacio recíproco, es necesario que el cristal que pretendemos estudiar presente una celda unidad con diferente cristalografía que el resto de constituyentes de la heteroestructura (incluido el sustrato). Este es el caso del  $\text{LaMnO}_3$  (LMO), el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) y el  $\text{SrTiO}_3$  (STO). En la figura 9 se puede observar una

ilustración de la superestructura  $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}b \times 2c$   $R45$  que presenta el LMO junto con la estructura cúbica del STO, tanto en el espacio real como en el espacio recíproco. Se puede observar que para valores fraccionarios de H y K (múltiplos de 0.5), la intensidad difractada en valores enteros y fraccionarios (múltiplos de 0.5) de L, sólo estará asociada a las películas de manganita. Cuando exploremos valores enteros de H y K, tanto el STO como el LMO contribuirán a la señal difractada cuando L sea un numero entero, mientras que sólo las películas de manganita lo harán cuando L sea múltiplo de 0.5. Una situación similar tenemos para el YBCO que presenta una celda triple en la dirección c (ver figura 10). En este caso las reflexiones para H y K enteros serán debidas tanto al YBCO como al STO, si L es entero, mientras que cuando L sea múltiplo de 1/3 los máximos de difracción se producirán exclusivamente por la difracción en planos cristalográficos del YBCO.

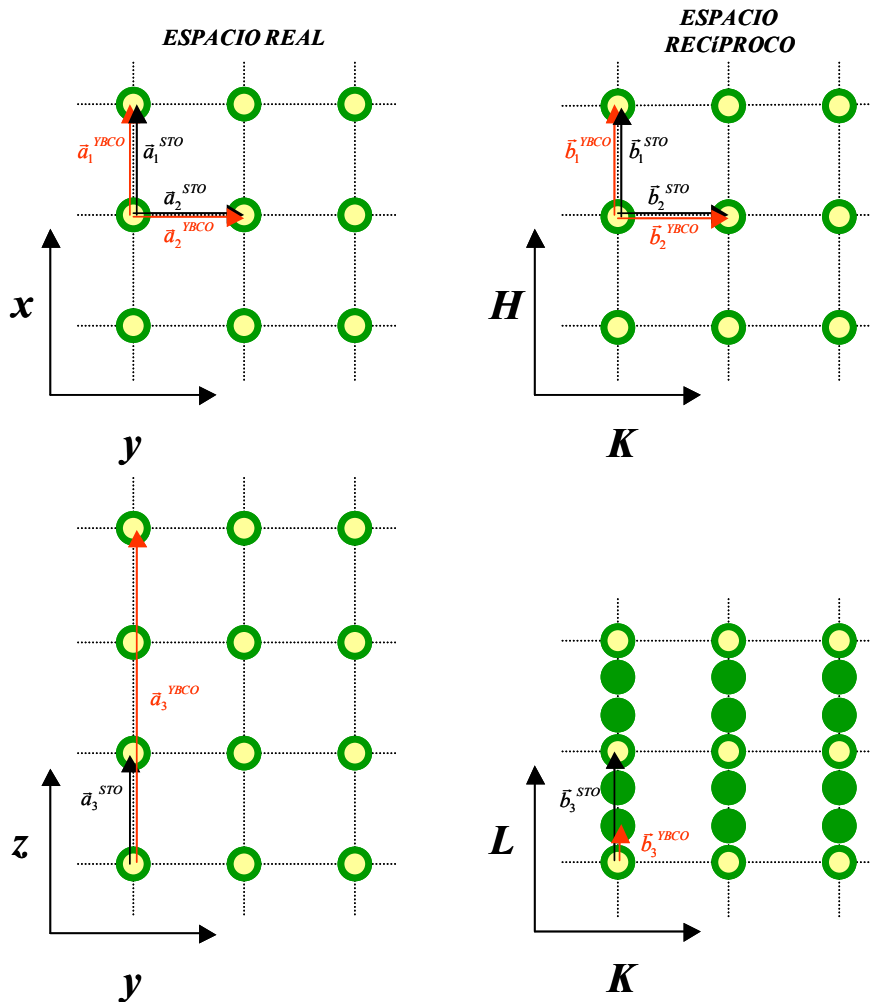


Figura 10: Diagrama esquemático de la celda unidad triple del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (puntos verdes) en el espacio real y en el espacio recíproco. La ilustración se acompaña de la estructura cúbica del  $\text{SrTiO}_3$  (puntos amarillos).

## 2. II. a. v. Refinamiento de rayos X (Suprex 9.0)

El análisis cuantitativo de variables estructurales como el desorden interfacial, la rugosidad de las distintas películas de las heteroestructuras, la interdifusión, ..., se lleva a cabo mediante el refinamiento de los espectros de reflectividad de rayos X. La herramienta empleada para tal fin es el software Suprex 9.0. Este es un programa que da cuenta de las variables antes mencionadas, así como de los espesores de las distintas capas y sus respectivas densidades electrónicas. El programa se basa en un modelo estructural que incluye todos estos parámetros y que calcula la forma del espectro de reflectividad dando cuenta de la desaparición y ensanchamiento de las modulaciones producidas por el espesor finito de las muestras y la longitud de modulación de las superredes. El modelo estructural del software Suprex 9.0 emplea un formalismo recursivo de Fresnel para el cálculo de los perfiles de los patrones de difracción. Este formalismo se describe en la referencia [7]. Los detalles sobre el método de cálculo se encuentran en [4, 5, 8, 9]. El refinamiento de los datos experimentales con los datos calculados a partir del modelo se realiza mediante un ajuste  $\chi^2$  punto a punto entre los cuadrados de las intensidades calculadas y medidas mediante un algoritmo de Levenberg-Marquardt.

## 2. II. b. *Microscopia electrónica de transmisión.*

Todo el estudio de microscopia electrónica así como el de espectroscopia de pérdidas de energía electrónica fueron realizados por M. Varela en el laboratorio del Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (EEUU).

### 2. II. b. i. Microscopia electrónica de transmisión y barrido (STEM). Técnica de Contraste Z.

Un microscopio electrónico de transmisión y barrido (STEM) se construye partiendo de un microscopio de transmisión al que se acopla un sistema de barrido y unas bobinas deflectoras, que forman una sonda de electrones muy focalizada con la que se barre la muestra. Así se combina la alta resolución de un TEM con las posibilidades de microanálisis de un microscopio de barrido [10].

En la figura 11 se muestra un diagrama comparativo de un STEM y un TEM (microscopio electrónico de transmisión). Como se puede observar, en el STEM la mayor parte de la óptica actúa sobre el haz antes de que atraviese la muestra, con lo que la trayectoria de los electrones se invierte y el orden de las lentes también. Así se consigue focalizar el haz de electrones hasta diámetros del orden de Angstroms ( $2.2 - 1.3 \text{ \AA}$ ). Es necesario emplear filamentos de emisión de campo para producir un elevado número de electrones dispersados por cada punto de la muestra.

Sabemos que se generan distintos tipos de señales cuando un haz de electrones atraviesa la muestra, y de ahí la versatilidad del STEM. De la detección de alguna de estas señales, se obtiene la técnica de Contraste Z. En esta técnica es necesario situar un detector anular de campo oscuro que detecta la señal de los electrones que se dispersan a ángulos altos. Estos electrones se dispersan elásticamente por los núcleos atómicos de los materiales que constituyen la muestra, y llevan información sobre el número atómico del elemento que los dispersó, generando una distribución atómica de la muestra. Dadas las características de esta dispersión (tipo Rutherford), los átomos pesados, con un número atómico  $Z$  mayor, aparecerán brillantes en la imagen formada, mientras que los ligeros, número atómico menor, aparecerán más oscuros [13, 14].

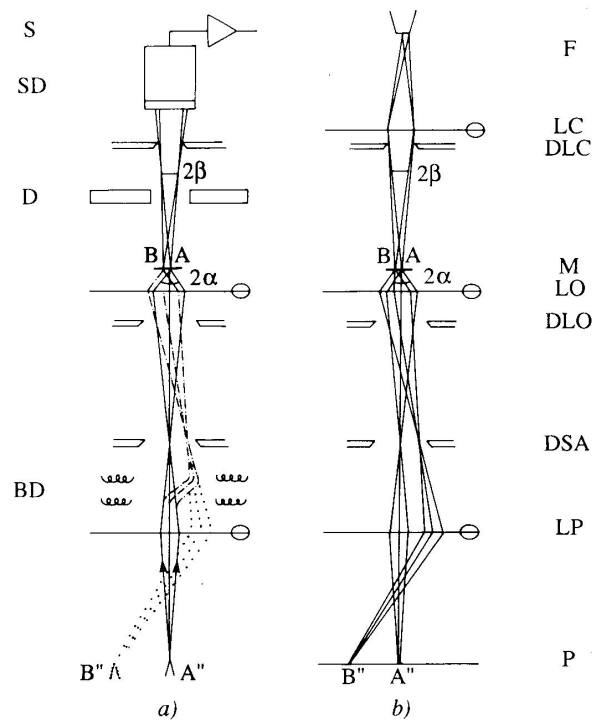


Figura 11: Diagrama de a) microscopio electrónico de transmisión con barrido, b) microscopio electrónico de transmisión convencional. (F: filamento, LC: lente condensadora, DLC: apertura de lente condensadora, M: muestra, LO: lente objetivo, DLO: apertura lente objetivo, DSA: apertura selección area, LP: lente proyectora, P: pantalla).



LP: lente proyectora, P: pantalla, BD: bobinas deflectoras, D: detector anular, SD: sistema de detección, S: salida de amplificador

Mediante esta técnica obtenemos un contraste directo de la distribución atómica de la red cristalina de la muestra a observar, con una resolución del tamaño del haz. Merece la pena hacer un inciso en el funcionamiento particular de este microscopio por sus características en el montaje. Ya sabemos que la resolución de un TEM (o STEM) esta limitada por las aberraciones de las lentes magnéticas. En el caso del VG HB501UX del grupo del Prof. Pennycook en ORNL, lleva acoplado un corrector de aberraciones, situado a la salida de las lentes condensadoras, de la casa Nion (ver esquema de la figura 12). Este corrector de aberraciones permite focalizar el haz de electrones a un diámetro de 1.3 Å, lo que permite alcanzar esta resolución de rutina en la formación de imágenes [13].

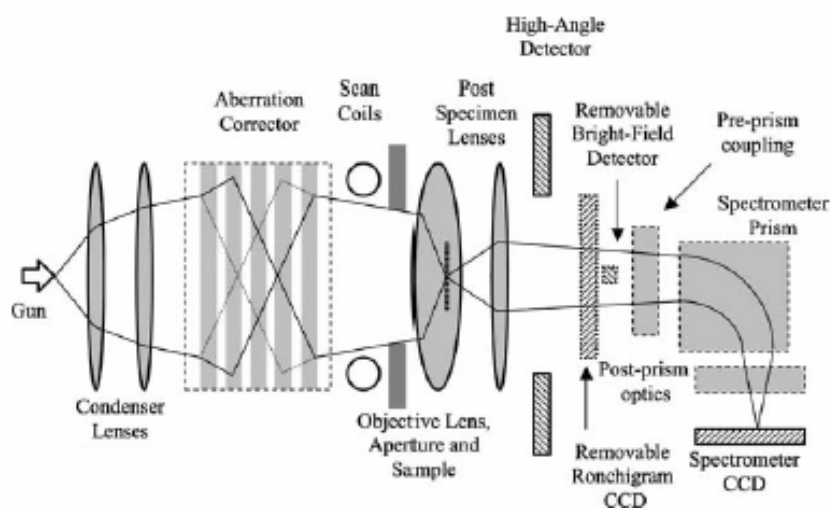


Figura 12: Esquema de funcionamiento de un STEM con corrector de aberraciones. En el corrector de aberraciones (cuadrupolo) las diferentes trayectorias en los planos XZ y YZ están esquematizadas.

Según el esquema del STEM, los electrones se aceleran desde el cañón; las lentes condensadoras se usan para ajustar la corriente del haz, su coherencia y para acoplar el corrector de aberraciones. Las lentes objetivo enfocan el haz, que es escaneado a lo largo de la muestra. El detector de ángulos altos recoge los electrones dispersados a ángulos altos para formar la imagen en contraste Z.

Otra de las ventajas de este microscopio es que esta equipado con un espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS), lo que facilita la adquisición de imágenes en contraste Z y la obtención de espectros de EEL, con la misma resolución atómica [13].

2. II. b. ii. Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (EELS).

En esta técnica se mide la energía que han perdido los electrones que atraviesan la muestra. Por cada fotón generado de la radiación característica de un átomo hay un electrón que ha perdido la energía correspondiente a ese fotón. Esta energía se corresponde con la energía de enlace de ese electrón, conocida como energía de absorción [14]. Para medir esa energía se coloca en la parte inferior de la columna del microscopio un analizador de energía para electrones entre una apertura colectora y un detector de electrones. En el analizador, un campo magnético, perpendicular al haz transmitido, hace describir a los electrones trayectorias circulares de radios proporcionales a sus energías. Estas energías son intersectadas por una rendija en una posición tal que la dispersión es de aproximadamente  $2\mu\text{m} / \text{eV}$ . La rendija de anchura variable permite establecer la resolución en energía. En la figura 13 se muestra un esquema del montaje del detector de EELS en el STEM.

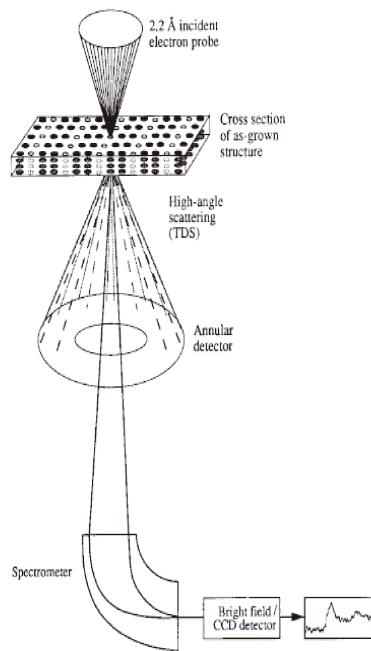


Figura 13 Diagrama esquemático del STEM mostrando el montaje del EELS. El detector de ángulo alto recoge los electrones dispersados para la formación de imágenes de contraste Z, los electrones dispersados a ángulos bajos son recogidos por el espectrómetro de pérdida de energía de electrones. Se obtiene simultáneamente la imagen y la señal de EELS.

En concreto, se ha utilizado un microscopio HB501VG con detector de EELS de ORNL. Este microscopio lleva el espectrómetro de pérdida de energía de electrones situado *post column* y tiene una resolución de energías cercana a los  $0.2 \text{ eV}$ , con capacidad para resolver un simple átomo [15].

El espectro de pérdida de energías que se recoge, contiene información 1) de la *dispersión elástica* (zero - loss) que comprende a los electrones que no han sido dispersados o bien se han dispersado de forma elástica, sin pérdida de energía y 2) de la *dispersión inelástica*, causada por la interacción electrostática entre los electrones incidentes y los átomos, y puede tomar una gran variedad de formas [16], tal y como se muestra en la figura 14.

Del espectro nos va a interesar concretamente la parte correspondiente a lo que se conoce como *white lines*, típicas de los metales de transición (bordes L o bordes M) y que se deben a transiciones de los estados internos 2p a los estados 3d [14]. Puesto que la capa L se divide en dos niveles, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub>, debido al acoplo spin-órbita, existen dos “white lines” separadas por unos pocos eV. Encontramos picos de “white lines” similares en los bordes de los elementos de tierras raras M<sub>4</sub> y M<sub>5</sub>. Se sabe, además, que las razones entre las intensidades de las “white lines” (L<sub>3</sub>/L<sub>2</sub> o M<sub>5</sub>/M<sub>4</sub>) son proporcionales al estado de oxidación del elemento de metal de transición o de la tierra rara. Además, si existe un cambio en el estado de oxidación, o valencia, se produce un desplazamiento del borde que puede medirse con el EELS con una precisión de hasta 1 eV.

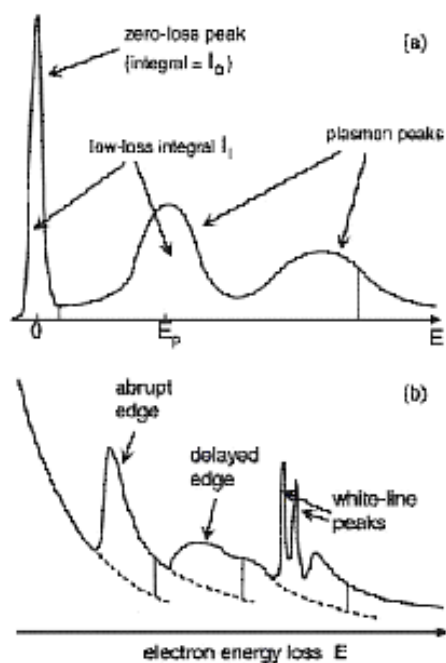


Figura 14: Esquema del espectro de pérdida de energías: a) región de pérdidas bajas, b) región de pérdidas altas, mostrando los bordes de ionización y su fondo asociado (líneas punteadas).

Para poder obtener información de los espectros de EEL es necesario en primer término hacer un tratamiento de los datos obtenidos, ya que estos espectros son

altamente sensibles al espesor de la muestra, por lo que es necesario restar esta contribución del fondo del espectro adquirido [17].

## **2. III. Medidas de las propiedades de transporte eléctrico y magnético**

### *2. III. a. Medidas de resistencia dc de baja señal*

A lo largo de esta tesis, y debido al distinto carácter de los materiales estudiados, se han empleado diferentes técnicas para la medida de resistencia dc. Estas quedan clasificadas en dos grandes grupos diferenciados por el orden de magnitud de la resistencia que se pretende medir. Típicamente la resistencia dc suele ser medida mediante el empleo de multímetros. En los dos casos que se tratan a continuación, y debido a las particulares propiedades electrónicas de las muestras que pretendemos caracterizar, es necesario el empleo de instrumentación muy sensible que nos permita la detección de señales de muy baja intensidad. Los instrumentos empleados con este fin son el nanovoltímetro y el electrómetro. El primero de ellos es un voltímetro de elevada sensibilidad necesario para la medida de señales de voltaje tan pequeñas como un nanovoltio. Se emplean en la caracterización de materiales superconductores donde es necesario medir diferencias de potencial muy bajas cuando la resistencia tiende a cero al transitar las muestras al estado superconductor. El empleo del electrómetro es necesario para la caracterización de materiales aislantes y de elevada resistencia. El electrómetro garantiza una elevada precisión en medidas de muy baja corriente así como de elevada tensión.

En la medida de señales de baja intensidad otra de las consideraciones a tener en cuenta son las interferencias electrostáticas que pueden producir importantes errores en la detección de la señal. Para minimizar los artefactos producidos por dichos campos recurrimos al apantallamiento electrostático del montaje experimental. Este se realiza mediante el empleo de cables microcoaxiales que protegen el conductor a través del cual se lleva la señal y usando la carcasa metálica del dispositivo de medida como jaula de Faraday, para lo cual se conecta convenientemente a tierra.

### Medidas de baja resistencia ( $R < 10^1 \Omega$ )

Las curvas de resistencia frente a temperatura de materiales superconductores y de baja resistividad se han obtenido mediante el método de cuatro puntas, Van der Pauw [18]. La medida de la resistencia con este método se realiza situando cuatro contactos eléctricos sobre la superficie de la muestra. Por dos de ellos se introduce la corriente deseada, y a través de los otros dos se mide la caída de potencial provocada dentro de la muestra (ver figura 15). De esta manera es posible calcular la resistencia de la muestra según la ley de Ohm:  $R = V / I$ . Gracias a esta configuración de medida se elimina la resistencia en serie de los contactos, hecho de vital importancia en medidas donde la resistencia del material es del orden de la resistencia de los contactos o menor. Este proceso se repite en cada punto de medida invirtiendo el sentido de la corriente, para así hallar un promedio de los valores de la resistencia y evitar la influencia de los efectos termoeléctricos en las soldaduras de los contactos. Los contactos se realizan mediante hilos de cobre barnizados de 50  $\mu\text{m}$  soldados con indio sobre electrodos de plata evaporada. Se usaron las fuentes programables Keithley 224 y Keithley 2400 para proporcionar la corriente que pasa por la muestra, mientras que para la lectura del voltaje, se emplearon los nanovoltímetros Keithley 181 y Keithley 2182. Los equipos se controlan a través de un ordenador con una entrada GPIB y la medida queda automatizada mediante un programa que hemos desarrollado en entorno Labview con la flexibilidad de poder realizar cambios muy rápidos en la corriente, inversiones de sentido y limitaciones de voltaje. La conversión de la resistencia a resistividad,  $\rho$  se efectúa corrigiendo la geometría de la muestra a través del método de Van der Pauw,

$$1 = \exp\left(\frac{\pi t R_L}{\rho}\right) + \exp\left(\frac{\pi t R_C}{\rho}\right) \quad (21)$$

donde  $t$  es el espesor de la muestra,  $R_L$  y  $R_C$  son las resistencias medidas en configuración de lado largo y lado corto y  $\rho$  la resistividad.

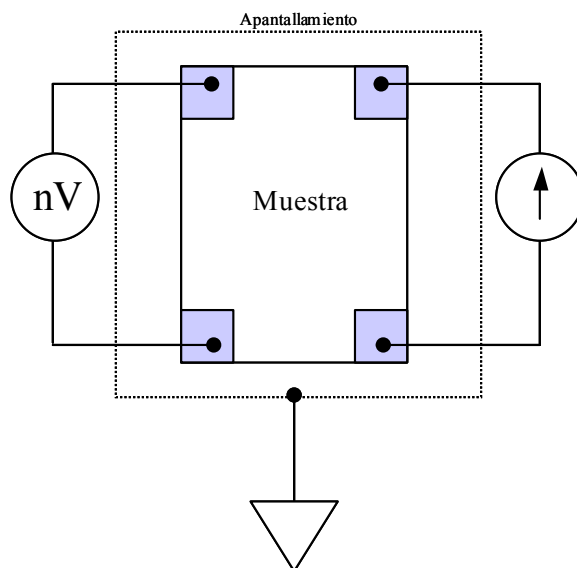


Figura 15: Descripción esquemática del montaje de medida empleando el método de cuatro puntas.

### Medidas de alta resistencia ( $R > 10^8 \Omega$ )

A la hora de afrontar las medidas de alta resistencia de muestras aislantes las consideraciones a tener en cuenta en el dispositivo experimental cambian radicalmente respecto de las realizadas medidas de baja resistencia. En este caso no es necesario prestar tanta atención a los artefactos conectados en serie con la resistencia problema, que son principalmente debidos al efecto termoeléctrico y la resistencia de soldaduras y cables, puesto que la resistencia problema es varios órdenes de magnitud superior. Sin embargo, la fuente de errores más significativa es la pérdida de corriente debida a uniones en paralelo en el montaje experimental, ya que la resistencia del material a medir puede llegar a ser del orden de la resistencia de los materiales empleados como aislantes. A continuación se detallan los dos montajes empleados en las medidas de alta resistencia, en los que se aborda el problema de las fugas de corriente mediante el empleo de un método de guarda. El electrodo de guarda es un conductor conectado a un punto de baja impedancia del circuito que está prácticamente al mismo potencial que el terminal de entrada de alta impedancia.

#### Método de voltaje constante:

La configuración básica del método de voltaje constante se muestra en la figura 16. El circuito consta de la fuente de tensión Keithley 2400 y el electrómetro Keithley 6514

empleándolo como picoamperímetro, conectados en serie con la resistencia problema. Mediante la automatización de la medida se controla la diferencia de potencial aplicada en los bornes de la fuente de tensión, que se mantiene constante durante toda la medida, y se registran las lecturas obtenidas en el picoamperímetro. El valor de la resistencia se obtiene simplemente a partir de la ley de Ohm.

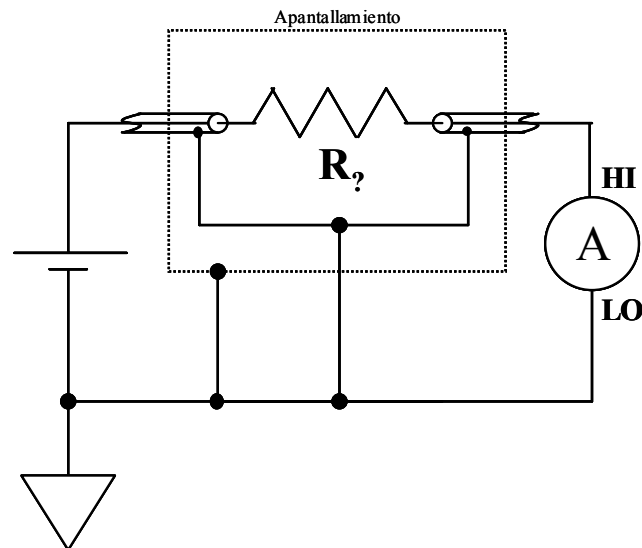


Figura 16: Ilustración esquemática del método de medida voltaje constante.

Cuando la resistencia de las muestras a caracterizar es similar a la resistencia del aislante del cable microcoaxial o de la baquelita del minienchufe empleado para las conexiones eléctricas, surge el problema de las pérdidas de corriente. Para evitarlo se han de cortocircuitar las mallas de los dos cables que conducen las señales eléctricas y se deben conectar a un punto de baja impedancia del circuito una vez pasado el amperímetro (por ejemplo a tierra). De esta manera se inhibe la circulación de una corriente en paralelo a la corriente que circula por la muestra, que daría lugar a que la lectura tomada en el amperímetro tuviera una contribución adicional a la corriente que pretendemos medir.

#### Método de corriente constante:

En el método de corriente constante se hace fluir una corriente a través de la resistencia problema y se mide la caída de tensión en los bornes de esta última (ver figura 17). Este método se implementa mediante el empleo del electrómetro Keithley 6514 en modo de ohmímetro. En esta forma de configuración el electrómetro funciona con una fuente de

corriente conectada en paralelo con un voltímetro que presenta una impedancia de entrada del orden de  $10^{14} \Omega$ .

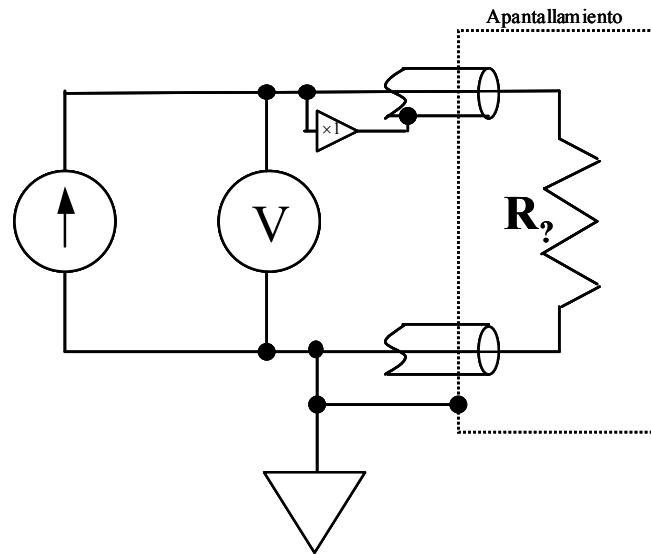


Figura 17: Configuración de medida de alta resistencia en modo de corriente constante.

Para evitar pérdidas de corriente en el trayecto de los cables, se utilizan coaxiales en los cuales se conecta la malla al mismo potencial que mide el voltímetro, de forma que la corriente entre el conector interior y la malla se anula. Para ello el electrodo cuenta con un amplificador operacional que nos reproduce el voltaje medido en el terminal del electrodo de guarda, al que conectamos la malla del terminal positivo del circuito. De esta manera se evitan las pérdidas de corriente entre los dos conductores.

### 2. III. b. Espectroscopia de impedancias

La medida clásica de la resistencia a corriente continua ó dc no es posible en los conductores iónicos por la especial naturaleza de los portadores de carga. Al aplicar un campo continuo, los iones se mueven hacia los electrodos, y se acumulan en ellos, puesto que no los pueden atravesar y completar el circuito como los electrones. De esta forma, el campo en el interior de un conductor iónico decae a cero en el límite de tiempos largos al aplicarle un voltaje constante. Para medir la respuesta en el dominio de la frecuencia de los materiales conductores iónicos deben usarse, por tanto, campos alternos de frecuencias adecuadas para el proceso de conducción iónica. La técnica de medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia se denomina espectroscopia de impedancias (o dieléctrica) [19].



El principio de medida de la impedancia a una frecuencia es simple, se le aplica a la muestra un voltaje sinusoidal de amplitud  $V_0$  y frecuencia  $f$ , y se mide la intensidad de corriente  $I$ . Si la muestra se encuentra en el régimen de respuesta lineal, podemos despreocupar los armónicos superiores, y considerar que la respuesta de la muestra es una corriente sinusoidal de la misma frecuencia  $f$ , pero desfasada un cierto ángulo  $\theta$  respecto al voltaje y con una amplitud  $I_0$ . La impedancia de la muestra a la frecuencia  $f$  es un número complejo (figura 18) que tiene por módulo la relación de amplitudes, y por ángulo el desfase voltaje-corriente:

$$|Z| = V_0/I_0, \text{ y } Z''/Z' = \tan \theta \quad (22)$$

Eje Imaginario

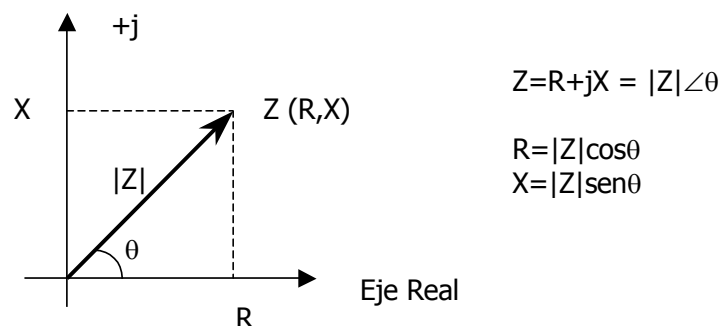


Figura 18: Representación en el plano complejo de la impedancia, con la relación entre la parte real e imaginaria y el módulo y argumento de  $Z$ .

Para obtener un espectro de la impedancia basta variar la frecuencia  $f$  en el rango deseado. Los conductores iónicos presentan ángulos de desfase negativos, lo que corresponde a comportamiento capacitivo, y por ello se suele usar la admitancia  $Y$ , que es el inverso de la impedancia. Por esta razón a veces también se le llama a esta técnica espectroscopia de admitancias. Esta magnitud es, salvo un factor geométrico, la conductividad de la muestra, magnitud muy utilizada en el análisis de conductores iónicos. La relación entre la capacidad y la permitividad del condensador, venga dado simplemente por el cociente  $A/d$ :

$$C = \frac{A}{d} \varepsilon \varepsilon_0, \text{ y } \sigma = \frac{d}{A} Y \quad (23)$$

siendo  $C$  la capacidad,  $\varepsilon$  la permitividad relativa,  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío,  $\sigma$  la conductividad,  $Y$  la admitancia,  $d$  el espesor de la muestra y  $A$  el área del contacto.

El equipo de medida de impedancias usado consiste en dos medidores LCR, modelos HP4284 y HP4285. Con estos equipos se tiene una ventana experimental de frecuencias

de 20 Hz a 30 MHz. Las medidas eléctricas realizadas en este trabajo fueron precedidas por un trabajo de automatización de este instrumental. Se desarrolló un programa en el entorno de programación gráfica Labview mediante el cual quedaban controlados por un ordenador, provisto de una tarjeta de adquisición de datos GPIB y a través de una entrada IEEE, los dos medidores LCR

### *2. III. c. Medidas en función de la temperatura*

#### Criostato de Ciclo Cerrado de He

Para las medidas de transporte se ha utilizado un refrigerador de ciclo cerrado marca CRYOPHISICS mod 22, que basa su funcionamiento en la expansión de He gas de alta pureza comprimido según un ciclo de Gifford McMahon. La compresión del helio se realiza mediante un compresor CTI modelo 8200, refrigerado por agua que proporciona 18 atmósferas. La expansión a través de capilares, tiene lugar en dos etapas, una de 50 y otra de 8.5 K. La muestra se monta sobre un dedo frío de cobre en contacto térmico con la segunda etapa. El sistema está evacuado mediante una bomba rotatoria con una velocidad de bombeo de 5.6 m<sup>3</sup>/h, hasta una presión de 10 mTorr. Posteriormente las superficies frías actúan como criobomba haciendo que el vacío sea al menos dos órdenes de magnitud mejor a bajas temperaturas. El vacío se mide con un medidor tipo Pirani. La mínima temperatura que alcanza el sistema es de 9 K. El sistema está provisto de un termómetro de diodo de silicio, calibrado para medir entre 10 y 325 K montado en buen contacto térmico con el portamuestras. Se dispone de otro termopar de GaAs que se monta junto a la muestra embutido en grasa de apiezon (mismo procedimiento para el anclado térmico de la muestra). El sistema va provisto de una resistencia calefactora de 25  $\Omega$ , que se alimenta mediante un controlador de temperatura LAKE SHORE mod 330-11, y permite controlar la temperatura de la muestra entre temperatura ambiente y 9 K con una precisión mejor que 0.1 K. El control de temperatura es de tipo PID (proporcional - integral y derivativo) con una opción de autorregulación que facilita la selección automática de los parámetros de control. El sistema está cableado con cable minicoaxial para medidas de bajo ruido, hasta una serie de pines situados en la vecindad de la muestra. A través de este cableado se conducen las señales para realizar las medidas. Mediante la implementación del controlador de temperatura en los programas de medida de

propiedades eléctricas, se automatizaron dichas medidas en el rango de temperatura 320 K-9 K.

### Medida de propiedades eléctricas a alta temperatura

La realización de medidas tanto de resistencia dc como de espectroscopia de impedancias, en el rango de temperatura 300 K- 900 K se llevaron a cabo en una célula de fabricación propia. Esta célula consiste en un tubo de cuarzo de 50 cm de longitud y 5 cm de diámetro, ver figura 19. Uno de los extremos del tubo se introduce en un horno tubular horizontal, que cumple la función de elemento calefactor y que posee una entrada circular de 5 cm de diámetro, de tal manera que el tubo de cuarzo encaja en la entrada del horno minimizando las pérdidas de calor. En el extremo opuesto, el tubo de cuarzo está unido a una brida de acero mediante un pegamento cerámico, adecuado para alta temperatura y vacío. La brida presenta un rebaje donde se sitúa una junta tórica de vitón (6 en figura 19) y en el perímetro exterior de la brida existen tres tiradores metálicos (5 en figura 19), que haciendo fuerza sobre unas pestañas metálicas situadas en una pieza complementaria a la brida de acero, nos permite el cierre estanco del tubo de cuarzo. Esta última pieza de acero realiza la función de tapa del tubo de cuarzo. Situado en la parte interna de esta tapa se encuentra un vástago mediante el cual se sujeta una varilla de alúmina de 45 cm de longitud situada a lo largo del eje del tubo de cuarzo (7 en figura 19), y en cuyo extremo final presenta un portamuestras de acero inoxidable (8 en figura 19) recubierto de laminas de alúmina donde se sitúan dos electrodos de platino (9 en figura 19). Estos electrodos están unidos mecánicamente a dos hilos de platino (9 en figura 19) que son conducidos en fundas de alúmina (10 en figura 19), hasta un pasamuros de conexiones eléctricas situado en la tapa del tubo (4 en figura 19). A través de estos dos hilos se llevan los estímulos eléctricos y se recogen las señales provenientes de las muestras. En la tapa del tubo de cuarzo se encuentran situados otros tres racores que cumplen las siguientes funciones:

1. Entrada de gases para medidas en diferentes atmósferas. Esta misma entrada sirve para la conexión de una bomba rotatoria que nos permite evacuar los gases del tubo de cuarzo en medidas que requieran atmósfera de vacío (1 en figura 19).
2. Salida de gases. Esta salida está conectada a un indicador de flujo de glicerina que nos permite visualizar el flujo de gases (3 en figura 19). Cuando se requiere hacer

vacío sobre el tubo de cuarzo, esta salida se cierra mediante un tapón especialmente diseñado para evitar fugas de presión.

3. Entrada de un termopar tipo K (cromel-alumel), cuya punta de medida de temperatura se encuentra situada en el portamuestras y en contacto térmico con la muestra (2 en figura 19). El registro de temperatura se realiza mediante el multímetro Keithley 2001.

Para la implementación de este dispositivo de medida en las rutinas de programación de medidas de resistencia dc y espectroscopia de impedancias, fue necesario el desarrollo de programas de comunicación con el controlador de temperatura del horno Eurotherm 903 y del multímetro Keithley 2001, a través del puerto serie RS232 y de la tarjeta GPIB del ordenador de medida respectivamente. Todos estos programas se realizaron en el entorno de programación gráfica Labview.

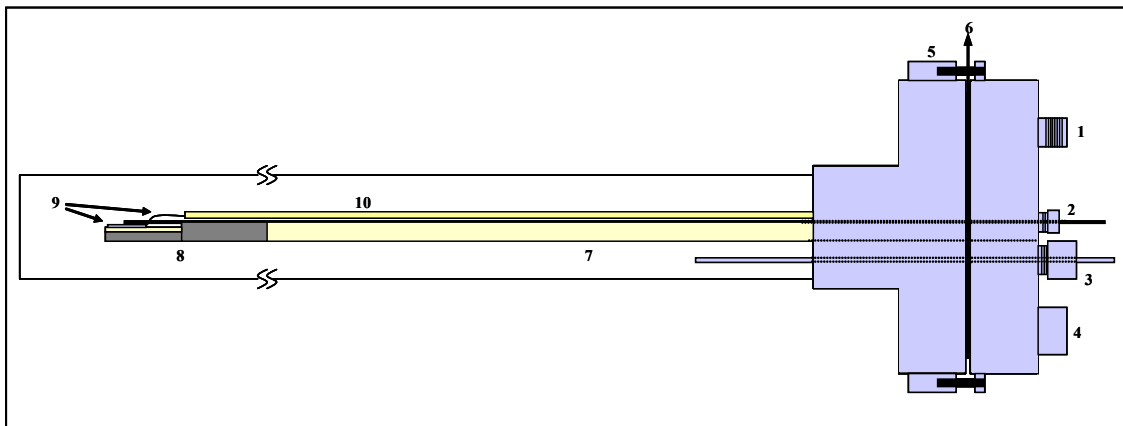


Figura 19: Dispositivo de medida de propiedades eléctricas de alta temperatura. Consultar texto para una descripción detallada.

### 2. III. d. Medida de las propiedades magnéticas

#### Magnetómetro de Interferencia Cuántica Superconductor (SQUID)

Esta equipo toma su nombre SQUID (Superconducting Quantum Interferente Device) del sensor de flujo magnético que lleva incorporado. El funcionamiento de este sensor se basa en dos fenómenos asociados a la superconductividad: la cuantización del flujo magnético y el efecto Josephson [3]. Esta constituido por un anillo superconductor con una o dos uniones Josephson (ac y dc SQUID respectivamente). Si el flujo de campo magnético,  $\Phi$ , atraviesa el anillo, en el que aparece una corriente  $I(\Phi)$ , que es periódica en el cuanto de flujo  $\Phi_0$  ( $\Phi_0 = h/2e \sim 2.067 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2$ ). Si se miden las características

de las uniones en estas condiciones, es posible medir el flujo hasta una pequeña fracción de  $\Phi_0$ . El SQUID utilizado es el modelo *MPMSXL* de Quantum Design, que tiene un sensor SQUID de radiofrecuencia formado por un anillo superconductor, de baja inductancia, con una sola unión Josephson. Con este equipo se consigue una sensibilidad de  $10^{-7}$  emu. El equipo tiene una bobina superconductora que permite aplicar campos magnéticos de hasta 5 Teslas, y un criostato que permite trabajar en un rango de temperaturas de 1.7 a 300 K. El sistema se encuentra en la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM, y constituye un Centro de Apoyo a la Investigación (CAI).

## 2. IV. Referencias

- [1] U. Poppe, N. Klein, U. Dähne, H. Soltner, C. L. Jia, B. Kabius, K. Urban, A. Lubig, K. Schmidt, S. Hense, S. Orbach, S. Müller and H. Piel. *J. Appl. Phys.* 71, 5572 (1992)
- [2] A. Guinier. "X ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies". Dover Publications (1994)
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. "Solid State Physics". HRW International Editors, Hong Kong (1987)
- [4] E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten and Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. B* 45, 9292 (1992)
- [5] D. Kelly, E. Fullerton, J. Santamaria and I. K. Schuller. *Scripta Metallurgica et Materiala* 33, 1603 (1995)
- [6] O. Nakamura, E. E. Fullerton, J. Guimpel and I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* 60, 120 (1992)
- [7] J. H. Underwood and T. W. Barbee. *Appl. Opt.* 20, 3027 (1981)
- [8] I. K. Schuller. *Phys. Rev. Lett.* 44, 1597 (1980)
- [9] W. Sevenhans, M. Gijs, Y. Bruynseraede, H. Homma and I. K. Schuller. *Phys. Rev. B* 34, 5955 (1986)
- [10] R. González, R. Pareja and C. Ballesteros. "Microscopia Electrónica". Eudema (1991)
- [11] S. J. Pennycook. *Ultramicroscopy* 30, 58 (1989)
- [12] S. J. Pennycook and B. Rafferty, P. D. Nellist, *Microsc. Microanal.* 6, 343 (2000)
- [13] M. Varela, A. R. Lupini, K. van Benthem, A. Y. Borisevich, M. F. Chisholm, N. Shibata, E. Abe and S. J. Pennycook. *Annual Reviews of Materials Research* 35, 539-569 (2005)
- [14] R. F. Egerton. "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope". Plenum Press, New York (1996)
- [15] M. Varela, A. R. Lupini, H. M. Christen, A. Y. Borisevich, N. Dellby, O. J. Krivanek, P. D. Nellist, S. D. Findlay, M. P. Oxley, L. J. Allen and S. J. Pennycook. *Phys. Rev. Lett.* 92, 095502 (2004)
- [16] R. F. Egerton and M. Malac. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 143, 43 (2005)

- [17] D. H. Pearson, C. C. Ahn and B. Fultz. *Phys. Rev. B* 47, 8471 (1993)
- [18] L. J. Van der Pauw. *Philips Research Reports* 13, 1 (1958)
- [19] J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons (1987)

## Capítulo III

# Influencia del desorden en el transporte electrónico de superredes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / $\text{SrTiO}_3$

### 3. I. Introducción

La investigación de superconductividad en presencia de desorden ha supuesto un tema de actualidad en física de la materia condensada desde los trabajos pioneros de Philip Anderson al final de la década de los 50. Gracias a este esfuerzo se han encontrado firmes evidencias de que la supresión de la superconductividad mediada por el desorden en el límite de temperatura cero, bien pudiera ser una transición de fase cuántica [1, 2, 3]. Pero más allá de estas consideraciones, la investigación de la superconductividad en un régimen donde las funciones de onda electrónicas se encuentren localizadas por un aumento del desorden, nos provee de un excelente marco para estudiar la competición entre la interacción atractiva responsable de la formación de pares superconductores, y la repulsión coulombiana responsable del efecto de ruptura de pares. Puesto que el desorden relevante para la superconductividad puede ser tanto morfológico como químico, una de las herramientas experimentales más útiles para estudiar su efecto, son las películas ultradelgadas, donde el efecto del desorden unido a la reducción de la dimensionalidad provoca un mayor efecto de localización. Cuando tratamos con sistemas electrónicos fuertemente correlacionados este aumento de la localización puede conducir, en última instancia, a una transición metal aislante en dos dimensiones [4, 5, 6, 7].

Por otro lado, el papel que juega la interfase en heteroestructuras de óxidos complejos, compatibles estructuralmente y de diferente composición química, es un tema de candente actualidad. La variación de las propiedades de carga que se han reportado recientemente en superredes de materiales aislantes [8, 9, 10] revela una redistribución electrónica y conductividad metálica mediada por la presencia de dicha interfase. En la interfase los parámetros electrónicos básicos: densidad de portadores, interacción



electrónica, ancho de banda y energías de canje, sufren modificaciones [11, 12]. Cuando uno de los constituyentes de la heteroestructura es un cuprato, donde las propiedades superconductoras de alta temperatura se pueden alterar por la presencia de la interfase, el comportamiento es todavía más intrigante [13-15].

A continuación se presentan los principales resultados experimentales y el análisis del transporte eléctrico de heteroestructuras  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) /  $\text{SrTiO}_3$  (STO). El conocimiento de estas heteroestructuras tienen una importancia esencial debido a su aplicación en dispositivos superconductores de efecto campo [16-19]]. La aplicación del principio de transistor de efecto campo en óxidos de metales de transición es una nueva área de investigación que nos provee de la oportunidad de cambiar las propiedades magnéticas y electrónicas del material mediante el control de la densidad de portadores de carga (en referencia a la alteración de las propiedades macroscópicas de sistemas fuertemente correlacionados consúltese [20, 21]). Este control es posible al tratarse de un proceso reversible y supone una nueva ruta donde se suprimen las limitaciones de la modificación del dopado a través de cambios en la composición química, donde cambia el grado de desorden y es necesaria una muestra diferente para cada nivel de dopado. Mientras que con los transistores de efecto campo de materiales semiconductores se consigue la modulación de la resistividad, aplicando este mismo concepto en óxidos de metales de transición se espera modificar más profundamente las propiedades electrónicas del material.

El titanato de estroncio es un cristal cúbico con estructura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) donde el titanio, que se encuentra en estado de oxidación IV, ocupa las posiciones B y el estroncio ocupa las posiciones A. El ion  $\text{Ti}^{4+}$  no presenta electrones en el orbital d por lo que este es un material aislante de bandas con una resistividad del orden de  $\rho \approx 10^{11} \Omega\text{cm}$  a temperatura ambiente. Es un material diamagnético para el que la susceptibilidad magnética toma un valor de  $\chi \approx -8 \times 10^{-6}$  (figura 1). El STO es un material bien conocido que se emplea habitualmente como sustrato para el crecimiento de superconductores de alta temperatura por lo que se espera que no exista interacción entre este y el superconductor, ya que el carácter aislante de este material evita la presencia de efectos de proximidad y la difusión de portadores.

Este es el principal motivo por el cual una parte de la literatura científica que se puede

encontrar sobre este sistema hace especial hincapié en la estructura microscópica de películas delgadas de YBCO sobre sustratos de STO. En estos trabajos se analiza la secuencia de apilamiento de los planos atómicos en la interfase [22], los estadios iniciales de crecimiento de cupratos [23] y el desorden en el cristal de YBCO. Desorden que puede ser inherente al método de fabricación de las muestras [24] o a los mecanismos de crecimiento del YBCO [22, 23]. En ninguno de estos trabajos se entra en un análisis sistemático de la influencia de estos aspectos en las propiedades de transporte del superconductor, problema que abordamos a lo largo de este capítulo.

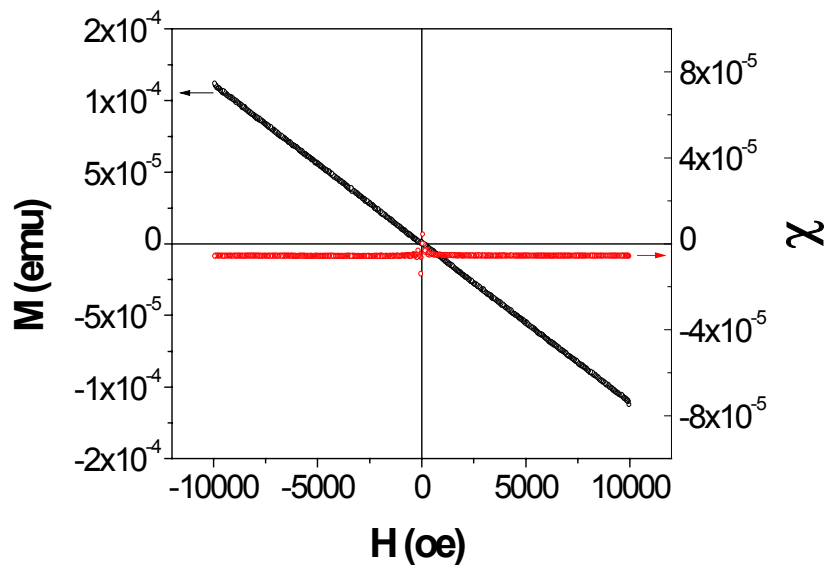


Figura 1: Curva de imanación (puntos negros) de un sustrato de titanato de estroncio en función del campo magnético. Los puntos rojos son el cálculo de la susceptibilidad magnética a partir de los anteriores.

Los dos materiales presentan estructuras semejantes con parámetros de red en el plano muy similares. El YBCO posee una celda unidad tipo perovskita con parámetro de red triple en la dirección de crecimiento. Sus parámetros de red en el plano valen 3.886 Å y 3.823 Å mientras que el STO presenta un parámetro de red de 3.905 Å que se repite en las tres direcciones espaciales. La compatibilidad tanto química como estructural de estos dos óxidos hace de ellos excelentes candidatos para la obtención de superredes ordenadas con interfases abruptas. Unido esto a la ausencia de interacción antes comentada, cabe esperar que la caracterización del transporte de estas heteroestructuras nos sirva como referencia para el estudio sistemático del efecto de las interfases en sistemas complejos.

### 3. II. Calibración de los ritmos de crecimiento

Todas las muestras que se presentan en este apartado se han crecido en un sistema de pulverización catódica en alta presión de oxígeno, 2.9 mbar, y alta temperatura, 900°C. Con el objetivo de controlar el crecimiento con la precisión necesaria para crecer películas delgadas individuales de hasta una celda unidad de cada cristal hay que calibrar con cuidado la tasa de deposición de los dos óxidos. Estas velocidades de crecimiento se han calculado a partir de las longitudes de modulación obtenidas mediante medidas de difracción de rayos X tanto de ángulo bajo como de ángulo alto, para distintos tiempos de deposición. En el panel a) de la figura 2 se representa la longitud de modulación (obtenida a partir de las medidas de rayos X) de dos series distintas de superredes donde el tiempo de deposición del STO se ha mantenido constante en cada una de las series, frente al tiempo de deposición de una capa individual de YBCO. Como se puede observar en esta figura la longitud de modulación escala linealmente con el tiempo de deposición del YBCO de forma que a partir del valor de la pendiente de esa recta obtenemos la velocidad de crecimiento del YBCO mientras que la ordenada en el origen nos da el espesor de espaciador de dicha serie. Así hemos obtenido un ritmo de crecimiento de YBCO de 6 Å por minuto, idéntico para las dos series y unos espesores de espaciador de 58.5 Å y 25 Å (15 y 6 celdas unidad de STO respectivamente). En el panel b) de la figura 2 se ha realizado el experimento complementario donde se ha mantenido constante el tiempo de deposición del YBCO y se ha ido variando el tiempo de deposición del STO a lo largo de la serie. En este caso la velocidad de crecimiento del STO es 5 Å por minuto mientras que el espesor de YBCO es el correspondiente a 5 celdas unidad.

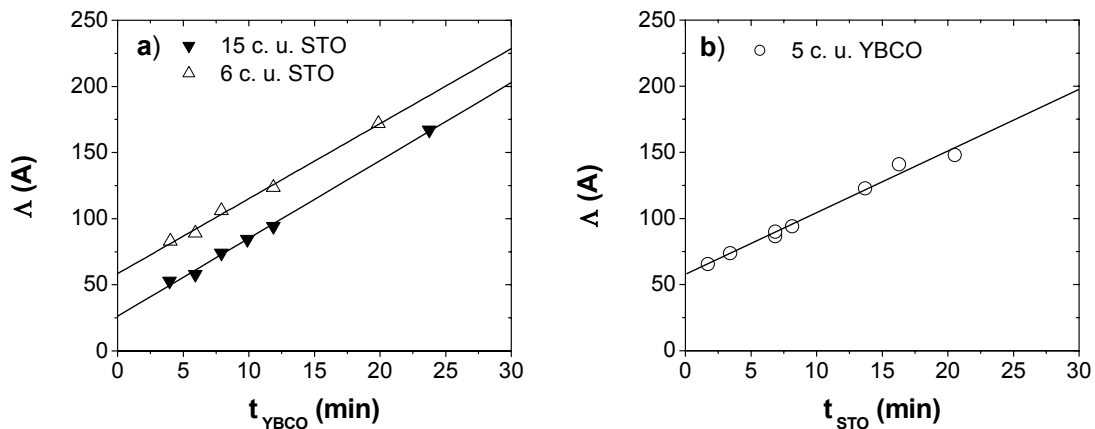


Figura 2: Longitud de modulación de superredes en función del tiempo de deposición de uno de sus constituyentes (YBCO izquierda, STO derecha), a espesor constante del complementario. Las líneas son los correspondientes ajustes lineales.

Las condiciones experimentales bajo las cuales se realiza el crecimiento, 900 °C y 2.9 mbar de presión de oxígeno puro, dan lugar a ritmos de crecimiento muy lentos que nos permiten controlar de forma muy precisa (hasta una celda unidad) el espesor de cada óxido y por lo tanto la composición de cada superred crecida.

### 3. III. Resultados experimentales y discusión

Para facilitar la presentación y la discusión de los resultados estos se presentan agrupados en series donde el espesor de uno de los constituyentes de la superred se ha mantenido constante. En la tabla 1 se encuentra la nomenclatura de dichas series, a la que se hace referencia a partir de ahora, además del detalle de cada serie: espesores de los dos constituyentes de cada muestra, número de muestras y número de bicapas.

Serie	Muestra	$t_{\text{STO}}$ (c. u.)	$t_{\text{YBCO}}$ (c. u.)	$n_{\text{bicapas}}$	Sustrato
<b>YBCO5cu</b>	sybs05a	0.25	5	8	STO
	sybs04a	1	5	8	STO
	sybs03a	2	5	8	STO
	sybs02a	4	5	8	STO
	sybs23a	6	5	8	STO
	sybs25a	8	5	8	STO
	sybs24a	10	5	8	STO
	sybs20a	22	5	8	STO
<b>STO2cu</b>	sybs15a	2	1	8	STO
	sybs09a	2	2	8	STO
	sybs13a	2	3	8	STO
	sybs03a	2	5	8	STO
	sybs10a	2	9	8	STO
<b>STO6cu</b>	sybs21a	6	2	8	STO
	sybs17a	6	3	8	STO
	sybs22a	6	4	8	STO
	sybs23a	6	5	8	STO
	sybs18a	6	6	8	STO
	sybs19a	6	12	8	STO
<b>STO15cu</b>	sybs30a	15	2	8	STO
	sybs26a	15	3	8	STO
	sybs29a	15	4	8	STO
	sybs27a	15	6	8	STO
	sybs28a	15	10	8	STO

Tabla 1. Conjunto de muestras estudiadas en este capítulo. Se detalla: los espesores de cada capa, el número de bicapas y el sustrato empleado.

### 3. III. a. *Caracterización Estructural de Superredes $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) / $SrTiO_3$ (STO)*

En este apartado se presentan los resultados más significativos y representativos encontrados en el estudio de la estructura de las superredes YBCO/STO. Los resultados se van a presentar en los apartados correspondientes a las distintas técnicas empleadas y al diferente análisis realizado.

#### Difracción de Rayos X de Angulo Bajo (XRR)

La figura 3 muestra los espectros de reflectividad de diferentes muestras de las series STO15cu e YBCO5cu (paneles a) y b) respectivamente). En el panel a) y de derecha a izquierda, se puede comprobar el aumento del espesor de las capas de YBCO. Esto queda reflejado como una disminución progresiva de la anchura a mitad de altura y un aumento constante de la intensidad del primer pico de Bragg del YBCO centrado entorno a valores de  $2\theta$  de  $7.5^\circ$ . Entorno a esta primera reflexión de Bragg se encuentran oscilaciones debidas al espesor finito de la capa de YBCO que disminuyen su espaciado al aumentar el espesor de esta capa. Nótese en ambas figuras y desde los ángulos más bajos la presencia de picos más agudos e intensos correspondientes a la periodicidad artificial de la superred. Estos picos se extienden en un rango angular muy amplio que cubre casi todo el espectro. En los distintos insets de la figura, se ha realizado una ampliación de la parte del espectro correspondiente a los ángulos más bajos, con el objetivo de ilustrar las oscilaciones más rápidas correspondientes al espesor total de la superred. En la reflectividad de rayos X el contraste se debe al cambio de índice de refracción al cambiar de compuesto. Para que se den todas interferencias constructivas que se han descrito, es necesario que, tanto la superficie de la muestra, como las distintas interfases de la superred sean planas dentro de la ventana de la longitud de coherencia estructural ( $\xi_s$ ). Las muestras presentan una elevada calidad estructural, máxime si se tiene en cuenta que la difracción en ángulo rasante promedia sobre volúmenes reales de la muestra relativamente grandes ( $\xi_s^3$ ).

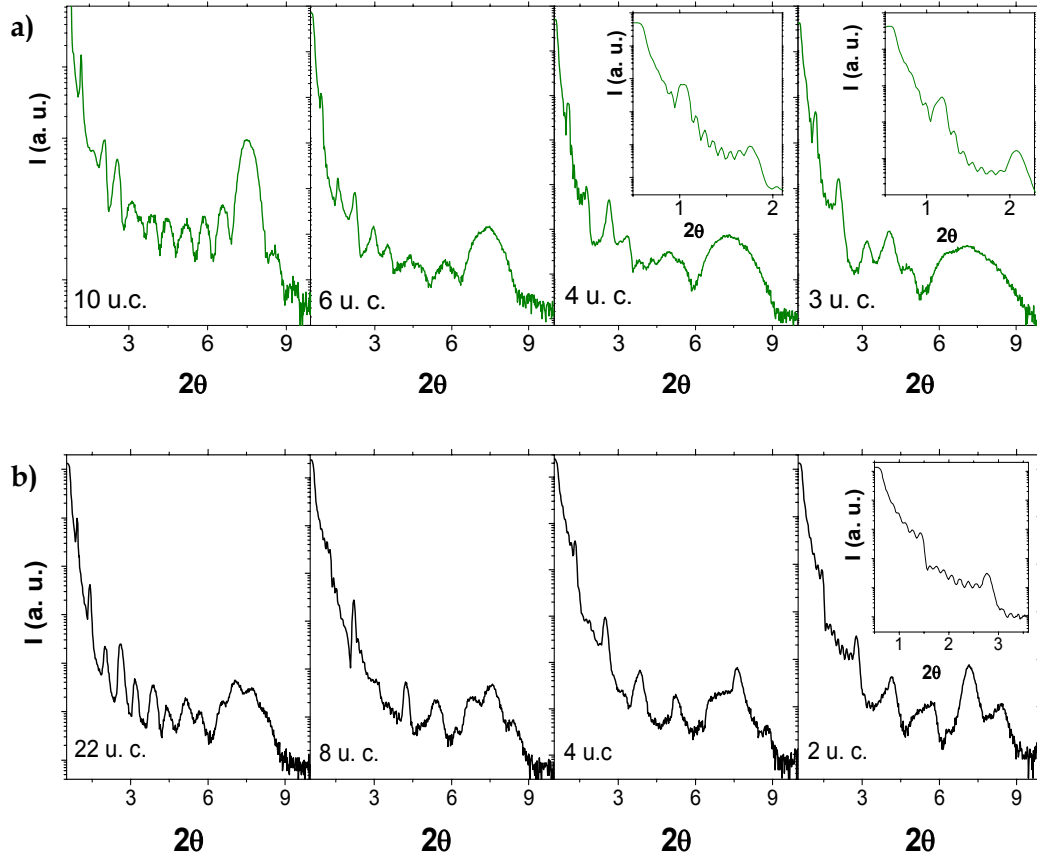


Figura 3: Medidas de difracción de rayos X de ángulo bajo de muestras correspondientes a las series STO15cu (línea verde) e YBCO5cu (línea negra). En la esquina inferior izquierda de cada panel se especifica el espesor en celdas unidad del YBCO (paneles de arriba) y del STO (paneles de abajo). En los insets se ha ampliado la parte del espectro de más bajo ángulo con el fin de una mejor apreciación de las oscilaciones de espesor finito de la muestra.

### Difracción de Rayos X de Ángulo Alto (XRD)

En la figura 4 se muestran los patrones de difracción  $\theta - 2\theta$  de la serie YBCO5cu. En esta se pueden observar las reflexiones debidas a las familias de planos perpendiculares a la dirección de crecimiento, tanto del sustrato como de las películas de YBCO. De acuerdo a la ley de Bragg estas reflexiones corresponden a la familia de planos (001) del YBCO de constante de red 11.67 Å. En este difractograma también se pueden observar los picos de Bragg de superred introducidos por la periodicidad artificial de nuestro cristal. La separación entre los picos satélite de superred disminuye al aumentar la longitud de modulación de la superred. La presencia de estos picos implica la coherencia de la estructura sobre longitudes varias veces la longitud de modulación. A partir de la anchura de los picos de superred de Bragg podemos estimar la longitud de coherencia lateral de la muestra. Se ha encontrado que esta oscila entre 500 y 700 Å lo que implica que, principalmente, la coherencia estructural

viene limitada por el espesor de la muestra en la dirección de crecimiento. También se puede estimar la longitud de coherencia estructural de las películas de YBCO a partir de la anchura de sus picos. Se obtiene un valor de 55 Å, en perfecto acuerdo con 5 celdas unidad de YBCO que es el espesor nominal de la película.

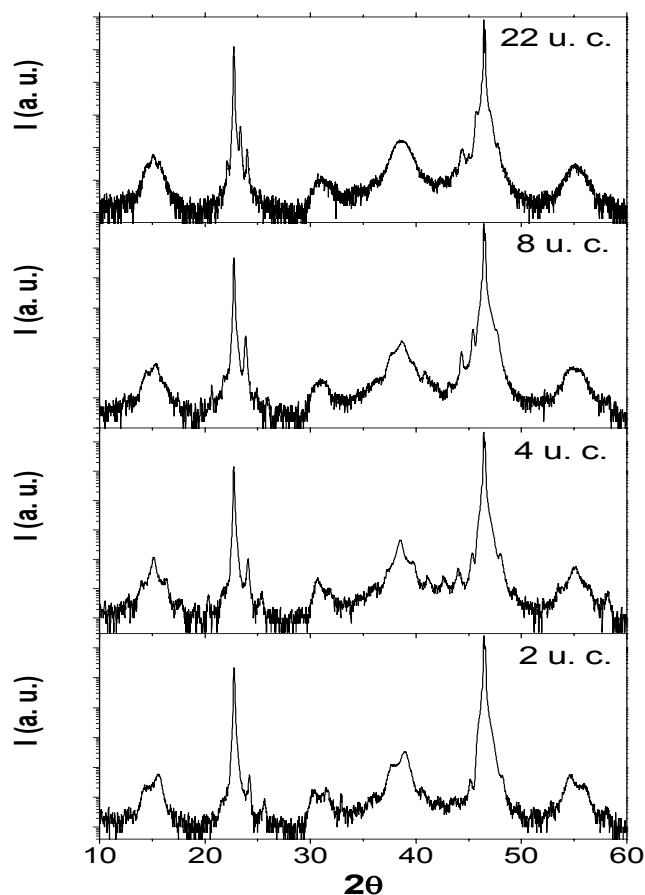


Figura 4: Diagramas de difracción de ángulo alto de muestras de la serie YBCO5cu. Los espesores de STO, en celdas unidad, se especifican en la esquina superior derecha de cada medida.

#### Cuantificación del desorden. Refinamientos Suprex

Con objeto de cuantificar el desorden en estas superredes se han refinado los espectros de reflectividad de muestras representativas del sistema. Esto es posible gracias a la modulación superpuesta en las intensidades de los picos de espesor finito y de superred que aparecen en la zona del espectro de más bajo ángulo. Para ello se define un modelo estructural donde quedan reflejados los espesores de las distintas capas, los distintos índices de refracción de las muestras (proporcional a la densidad de carga electrónica [25]) y la rugosidad causante de la desaparición o pérdida de intensidad de las distintas oscilaciones de los espectros. A partir de los parámetros del modelo se pueden simular los diagramas de difracción y ajustar el cálculo teórico a los datos

experimentales. Para realizar este refinamiento se ha utilizado el software Suprex9 [26], que realiza un ajuste  $\chi^2$  punto a punto entre los cuadrados de las intensidades medida y calculada, de acuerdo a un algoritmo Levenberg-Marquardt. En los paneles a), b) y c) de la figura 5 se muestran los espectros experimentales junto al resultado final del refinamiento de las muestras con 3 celdas unidad de YBCO y 2, 6 y 15 celdas unidad de STO de arriba abajo en la figura. En los paneles d) y e) se muestran los refinamientos y los resultados experimentales de las muestras con 5 celdas unidad de YBCO y 2 y 6 celdas unidad de STO de arriba abajo en la figura. Se puede comprobar que los refinamientos estructurales ajustan de forma excelente los datos experimentales. Se ha encontrado un excelente acuerdo entre los valores de los espesores de las distintas capas obtenidos a partir de los refinamientos y los calculados a partir de los máximos y mínimos de los espectros de reflectividad. Como resultado de promediar la rugosidad de todas las interfases presentes se puede obtener un parámetro de rugosidad de cada superred. Este se ilustra en el panel f) de la figura 5 en función del espesor de titanato de cada muestra para los tres espesores de YBCO (rombos rojos: 5 c. u., puntos negros: 3 c. u. y triangulos azules: 2 c. u.). Se observa que existe una correlación entre el espesor de STO y la rugosidad promediada de cada superred, aumentando esta a medida que el espesor de titanato aumenta. Las superredes con dos celdas unidad de STO presentan apenas 1.5 Å de rugosidad, que aumenta hasta aproximadamente 12 Å cuando el espesor de STO es de 15 celdas unidad. También se puede comprobar como la rugosidad de la superred es fuertemente dependiente del espesor de YBCO. Las muestras con espesor de YBCO más delgado presentan una mayor rugosidad y son considerablemente más sensibles al desorden introducido por las capas de STO.



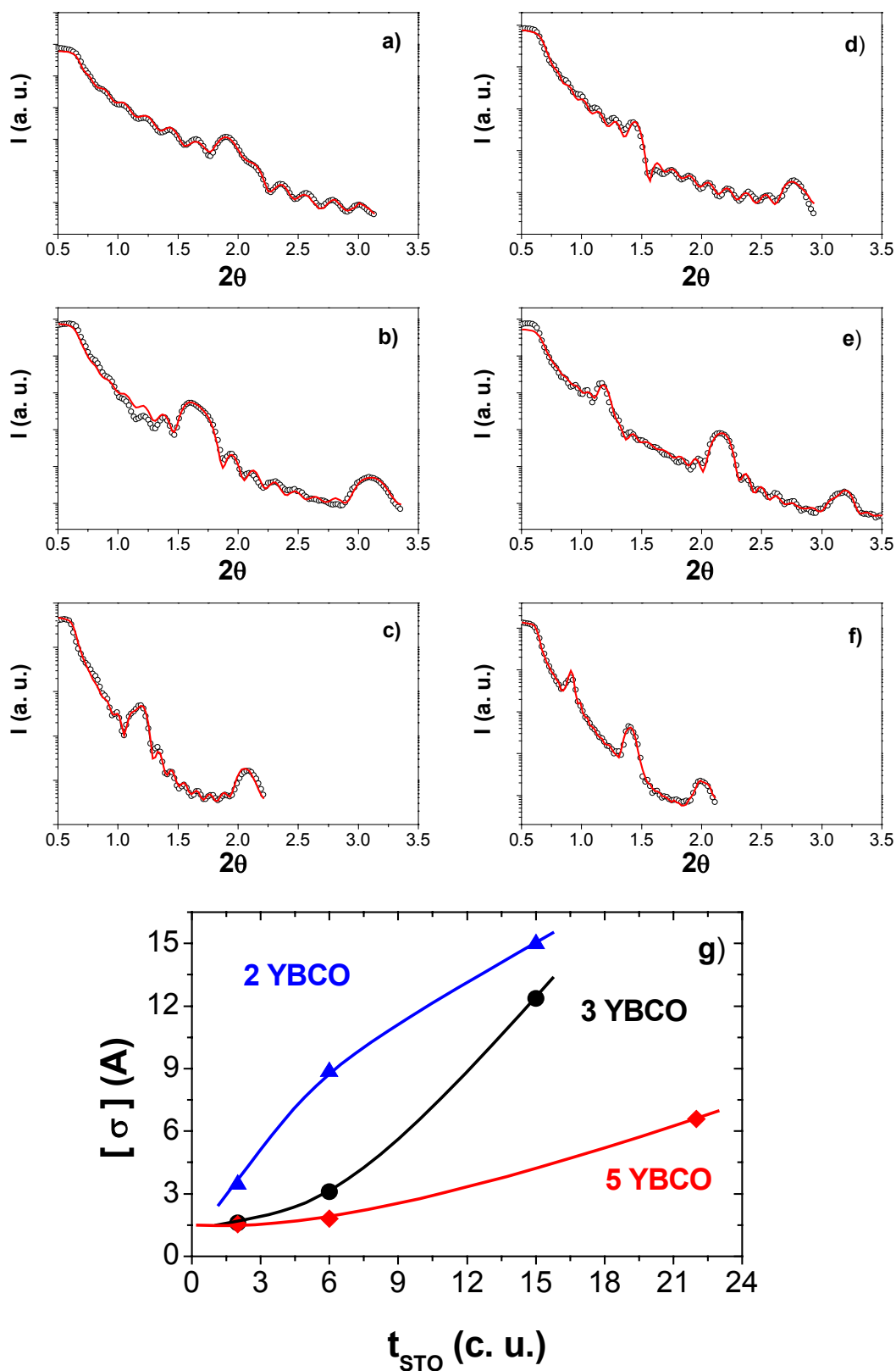


Figura 5. Diagramas de difracción de ángulo bajo de muestras con 3 celdas unidad de YBCO y, 2, 6 y 15 celdas unidad de STO (paneles a), b), y c) respectivamente) y muestras con 5 celdas unidad de YBCO y, 2, 6 y 15 celdas unidad de STO (paneles d), e) y f)). En el panel g) se muestra la relación que existe entre la rugosidad promedio de las superredes y el espesor del STO para las muestras con 3 celdas unidad de YBCO (puntos negros) y las muestras con 5 celdas unidad de YBCO (puntos rojos).

Microscopía Electrónica de Transmisión Barrido (STEM). Espectroscopia de Perdidas de Energía de Electrones (EELS)

Se ha elegido como muestra representativa de este sistema la superred ( $\text{YBCO}_{3 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{6 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub>. Sobre ella se ha focalizado el esfuerzo de caracterización mediante EELS y STEM. La figura 6 muestra unas imágenes de bajos aumentos de esta superred, donde se observan capas continuas y planas sobre distancias laterales muy largas, mayores de miles de Å. Como se puede ver en las fotografías de más aumentos de esta misma figura, al ir aumentando la resolución de las imágenes se observa unas películas epitaxiales de elevada calidad estructural separadas por interfases bien definidas. Cabe señalar que al observar distintas zonas de la muestra se han encontrado distintos tipos de defectos. Estos defectos provienen en su gran mayoría de desorden tipo escalón en las capas de STO, que en las imágenes se identifican por presentar el contraste más oscuro. Nótese que la aparición de un escalón (de una o dos celdas unidad) está correlacionada con una falta de apilamiento en las capas de YBCO en la dirección paralela a la superficie del sustrato. Se puede observar que la falta de apilamiento siempre se produce a través de la eliminación de un plano de cadenas  $\text{CuO}$ , que en las imágenes se identifican como los planos más oscuros de la capa de YBCO. A su vez las faltas de apilamiento en la dirección longitudinal tienen como consecuencia la aparición de fronteras de antifase provocadas por la discontinuidad de los planos cristalográficos en la dirección de crecimiento. De esta forma los escalones de la capa de STO están directamente correlacionados con la discontinuidad de los planos superconductores de la muestra (planos  $(\text{CuO}_2)$ ). En las imágenes también se observa que una de las dos interfases que limita la capa de YBCO siempre es plana, parece que el YBCO introduce las faltas de apilamiento tratando de mitigar el desorden pues la interfase enfrentada a la que presenta el escalón es precisamente la que se presenta plana. Este resultado está en buen acuerdo con los parámetros obtenidos a partir de los refinamientos de los espectros de reflectividad, donde hemos visto que el aumento del espesor de la capa de YBCO produce una disminución de la rugosidad promedio. Este mecanismo de crecimiento genera un desorden descorrelacionado y difiere del habitual mecanismo bidimensional “Bloque a Bloque” [27, 30] con el que habitualmente crecen los óxidos y que tiende a completar celdas unidad.

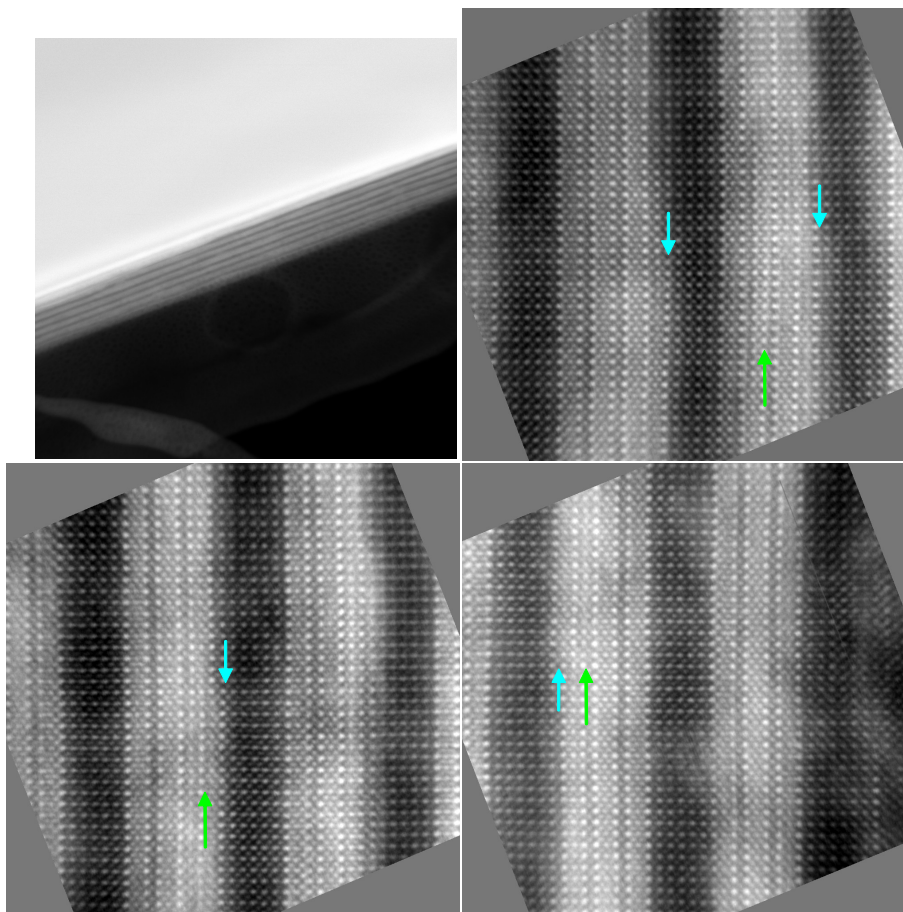


Figura 6: Imágenes de STEM de bajos aumentos y alta resolución de la muestra ( $\text{YBCO}_{3 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{6 \text{ c. u.}}$ ). Las flechas azules señalan desorden tipo escalón y las verdes faltas de apilamiento.

Otro aspecto relevante que se intuye de la observación de las imágenes de microscopía es la falta de cadenas CuO en los planos de la interfase. Para analizar con más detalle esta posibilidad, en la figura 7, se ha realizado un montaje combinando medidas de EELS (puntos negros y rojos), la intensidad normalizada de la imagen de ADF (línea azul) y una imagen de STEM correspondiente a una zona de la muestra próxima a la zona donde se han adquirido los datos (fondo de la figura). Las medidas de EELS y la intensidad detectada en modo ADF se representan en función de la distancia recorrida por el haz del microscopio en la dirección perpendicular a la interfase. Las dos medidas de EELS, puntos negros y rojos, que aparecen en el panel superior, corresponden al borde M del bario y al borde L del titanio respectivamente. En este panel se ilustra la modulación química tanto del bario como del titanio a lo largo de dos interfases que delimitan una película de tres celdas unidad de YBCO, que se observa como un patrón de máximos y mínimos que aparecen en el barrido. A modo de guía se han trazado líneas negras correspondientes a los planos BaO del YBCO y líneas rojas que corresponden a los planos  $\text{TiO}_2$  del STO. La posición de estos planos se

ha fijado de acuerdo a las posiciones donde aparece un máximo en el espectro de pérdidas de energía de electrones, pues implican la presencia del elemento correspondiente que se esté buscando. Como se puede ver en la figura 7 la interfase queda definida por un plano de BaO del YBCO y otro plano  $\text{TiO}_2$  del STO. Esto también se puede comprobar en el panel inferior de esta figura, la medida de la intensidad detectada en modo ADF es la responsable del contraste de la imagen de STEM y es proporcional al número atómico del elemento sobre el que está incidiendo el haz de electrones. De esta forma, la modulación que observamos en el scan azul se corresponde con la modulación química de los elementos de mayor número atómico de la muestra, Ba, Y y Sr por este orden, pues son los que mayor contraste presentan. Esta medida no tiene la especificidad de las medidas de EELS, pero gracias a la combinación de las dos se pueden interpretar de manera muy sencilla. En la figura 7 se detalla el elemento al que se considera se debe el máximo que aparece en la intensidad registrada en el detector anular de campo oscuro. Las medidas de EELS demuestran sin ambigüedad que el plano de la interfase queda definido por los planos BaO y  $\text{TiO}_2$  del YBCO y del STO respectivamente.

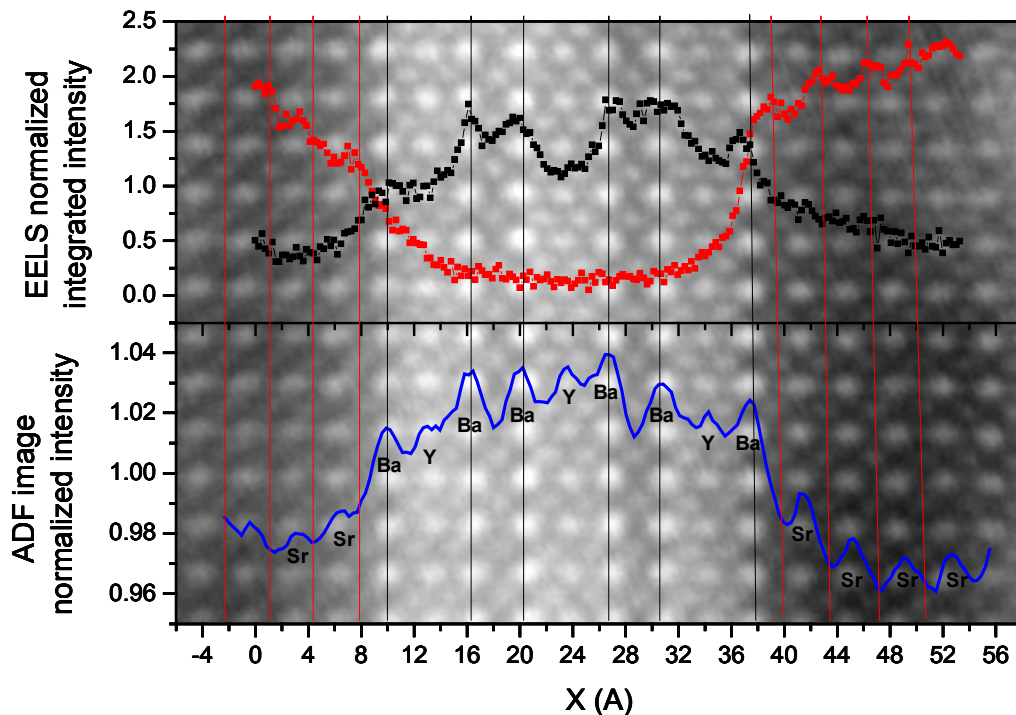


Figura 7. En el panel superior se pueden ver espectros de EELS a lo largo de la dirección perpendicular a la interfase y tomados en el borde M del bario (puntos negros) o en el borde L del titanio (puntos rojos). En el panel inferior se representa la intensidad registrada en el detector ADF durante la anterior medida (línea azul). La imagen del fondo corresponde con la zona de la muestra donde se ha llevado a cabo el experimento

### 3. III. b. Propiedades de Transporte.

A lo largo de este apartado y con el fin de caracterizar las propiedades de transporte del sistema, además de estudiar la influencia del STO en las propiedades superconductoras del YBCO, se han realizado medidas de resistividad frente a temperatura con el método de cuatro puntas.

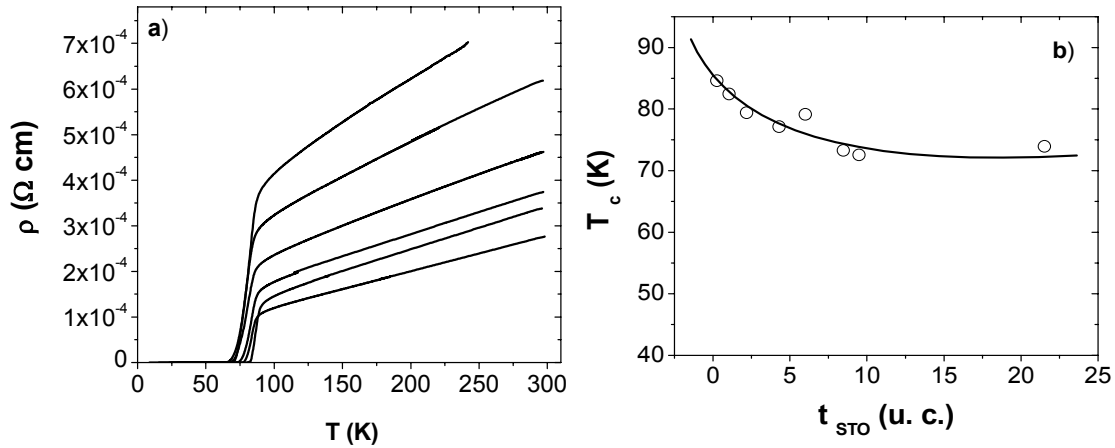


Figura 8: a) Curvas RT de distintas muestras de la serie YBCO5cu (de abajo a arriba las medidas corresponden a muestras con 2, 1, 4, 8, 9 y 22 c. u. De STO). b) Variación de la  $T_c$  con el espesor de STO en muestras con 5 celdas unidad de YBCO.

En la figura 8 se pueden observar el efecto que tiene el aumento del espesor de titanato de estroncio en las curvas RT de las superredes YBCO5cu (panel a)). En todas ellas encontramos que la resistividad presenta el característico comportamiento metálico del estado normal del YBCO, hasta la temperatura de transición superconductor,  $T_c$ , donde la resistividad de la película cae de forma abrupta hasta cero. En esta figura se evidencia que el aumento del espesor de la capa de titanato tiene dos efectos: un aumento de la pendiente y de la resistividad residual del estado normal, y una ligera disminución de la temperatura de transición superconductor que satura para los espesores más altos de STO (ver figura 8 b)) y donde ha disminuido aproximadamente 10 K.

Hemos realizado un análisis más detallado de estos datos en términos de la regla de Matthiessen. Esta regla empírica establece que la resistividad total de una muestra cristalina metálica es la suma de dos contribuciones, una debida a la agitación térmica de los iones (metálicos) de la red, y otra, la debida al desorden o imperfecciones cristalinas. La resistividad de un cristal metálico se puede expresar como:

$$\rho = \frac{m^*}{n e^2 \tau} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva del electrón,  $n$  el número de portadores,  $e$  la carga del electrón y  $\tau$  el tiempo entre colisiones. Teniendo en cuenta el anterior postulado, podemos establecer que el tiempo entre colisiones tiene una contribución debida a los fonones que depende de la temperatura y otra debida a las impurezas que es independiente de la temperatura. Así, este tiempo entre colisiones se puede expresar como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} \Big|_{\text{fonones}} + \frac{1}{\tau_0} \Big|_{\text{desorden}} = A T + \frac{1}{\tau_0} \Big|_{\text{desorden}} \quad (\text{Ec. 2})$$

A partir de estas dos ecuaciones y teniendo en cuenta que la resistividad del estado metálico tiene un comportamiento lineal con la temperatura, podemos establecer que:

$$\rho = \rho_0 + \alpha T \quad (\text{Ec. 3}),$$

donde  $\rho_0$  y  $\alpha$  toman los valores:

$$\rho_0 = \frac{m^*}{n e^2 \tau_0} ; \alpha = \frac{m^*}{n e^2} A \quad (\text{Ec. 4 y 5})$$

Si dividimos la resistividad residual,  $\rho_0$ , por la pendiente de la parte metálica de la curva RT,  $\alpha$ , obtendremos un parámetro directamente relacionado con el desorden e independiente del número de portadores. A su vez la resistividad residual de las capas de YBCO es un parámetro que es inversamente proporcional tanto del desorden como del número de portadores de carga. En la figura 9 se detalla de qué forma se han obtenido los dos parámetros  $\rho_0$  y  $\alpha$ .

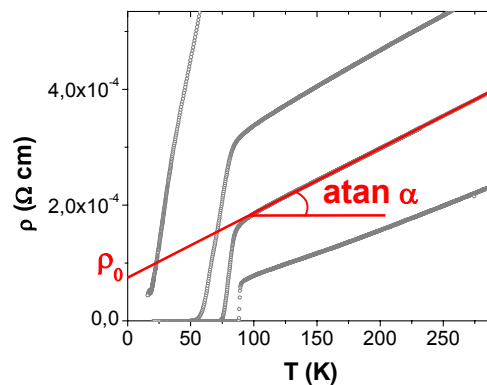


Figura 9: Ilustración de la obtención de los parámetros  $\alpha$  y  $\rho_0$  a partir de las curvas RT.

En la figura 10 se representa la dependencia de la temperatura de transición superconductor frente al parámetro relacionado con el desorden ( $\rho_0 / \alpha$ ) para la serie de espesor de YBCO fijo en 5 celdas unidad. Se observa una clara correlación entre ambas variables, la  $T_C$  disminuye linealmente con el aumento del parámetro de desorden en la red cristalina del YBCO.

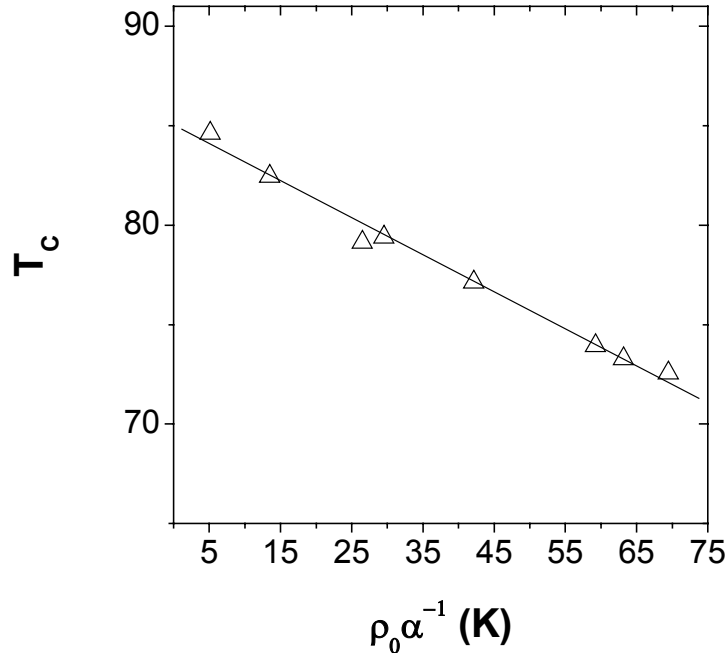


Figura 10: Evolución de la temperatura de transición superconductor en función del parámetro de desorden para muestras con espesor de YBCO constante en 5 celdas unidad.

Es bien conocido que la  $T_C$  viene determinada por el número de portadores de carga y por el desorden a través de su efecto en la ruptura de pares [28] y/o localización. Estas dos variables determinan el número de pares de Cooper. Ya que en estas muestras el espesor de la capa superconductor se mantiene constante para toda la serie, parece lógico pensar que el número de portadores es el mismo en todas las muestras y que, por tanto, la disminución de la  $T_C$  esta determinada por el desorden. Con el objetivo de estudiar la posible influencia que podría tener un cambio en la dimensionalidad de las películas de YBCO sobre la temperatura de transición superconductor se han realizado experimentos variando el espesor de las películas superconductoras para espesores fijos de STO. Para las series: STO2cu, STO6cu y STO15cu, se ha mantenido el espesor de aislante constante en 2, 6 y 15 celdas unidad respectivamente, variando en cada una de estas series, el espesor de superconductor entre 1 y 12 celdas unidad (consultar tabla 1).

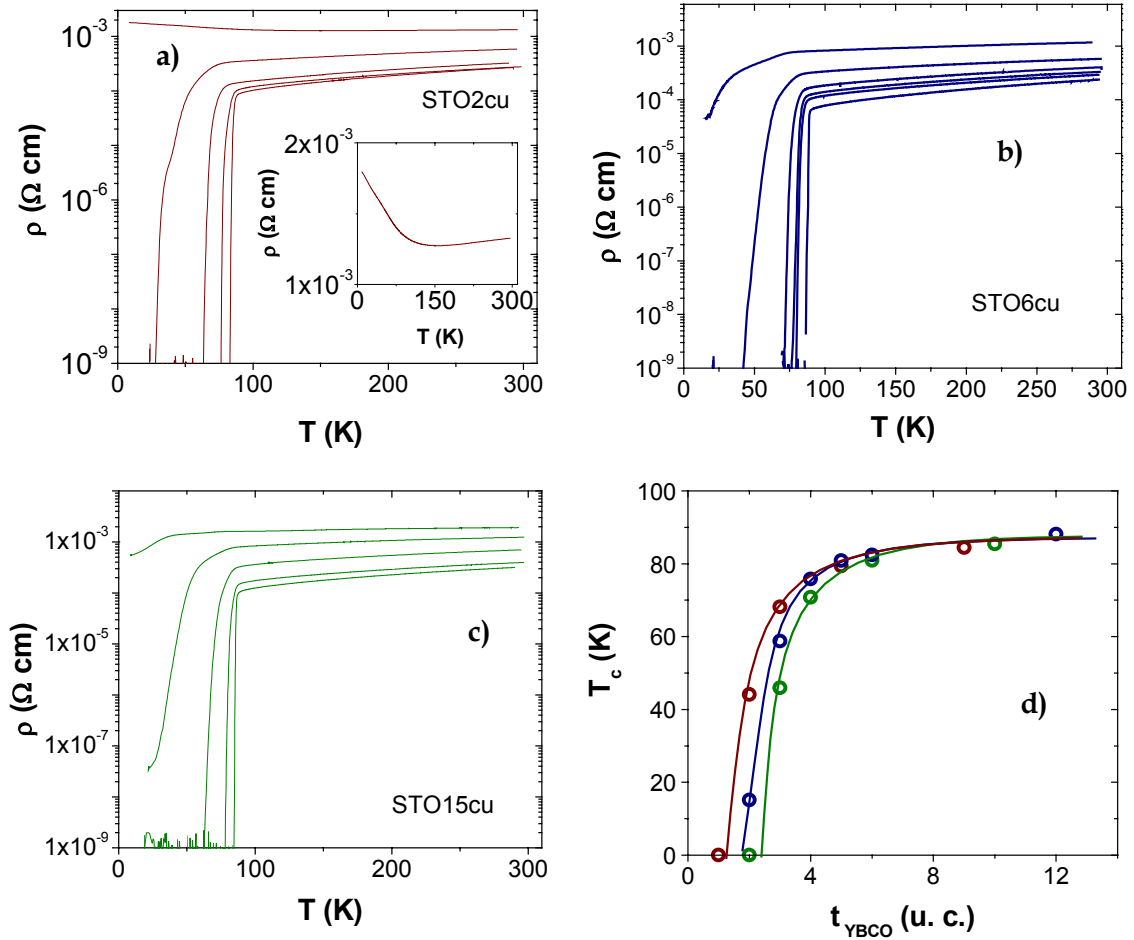


Figura 11: Curvas RT para las distintas series con espesor de STO constante: panel a) serie con espesor de STO 2 celdas unidad, panel b) serie con espesor de STO 6 celdas unidad, panel c) serie con espesor de STO 15 celdas unidad. En todas estas figuras, el espesor de YBCO aumenta al desplazarnos de abajo a arriba en la figura, consultar tabla 1). El inset del panel STO2cu es un zoom de la curva de más alta resistividad de este mismo panel correspondiente a 1 c. u. de YBCO. En d) se ha representado la variación de la temperatura de transición superconductor con el espesor de YBCO en celdas unidad, manteniendo para estos puntos el mismo código de colores de los paneles anteriores. En esta última figura las líneas de color son guías.

En los 3 primeros paneles de la figura 11 podemos ver las curvas RT para las tres series mencionadas. Asimismo en el cuarto panel se ha representado la dependencia de la  $T_c$  con el espesor de material superconductor para las tres series. De esta figura cabe resaltar los siguientes resultados:

- Como se puede ver en el inset del panel STO2cu, la muestra de una sola celda unidad de YBCO y dos celdas unidad de STO no es superconductor. Sin embargo es metálica y presenta una transición metal aislante en torno a una temperatura de localización de 150 K. En esta misma serie encontramos que dos celdas unidad de YBCO son superconductoras con una  $T_c$  reducida de 44 K.
- Para las tres series estudiadas se ha encontrado que se recupera la  $T_c$  del



volumen cuando el espesor de superconductor es mayor que 6 celdas unidad.

- Encontramos que la superconductividad se deprime en todos los casos al disminuir el espesor de YBCO, pero que lo hace de manera claramente diferente en función del espesor de STO. Por ejemplo, dos celdas unidad de YBCO son superconductoras en muestras con dos celdas unidad de STO y presentan una  $T_C$  de 44 K, también lo son en superredes con seis celdas unidad de STO pero ahora la  $T_C$  vale 15 K y sin embargo no son superconductoras en la serie con quince celdas unidad de STO. La figura 11 d) muestra la dependencia de la  $T_C$  en función del espesor de YBCO para distintos espesores de espaciador, e ilustra lo anterior.

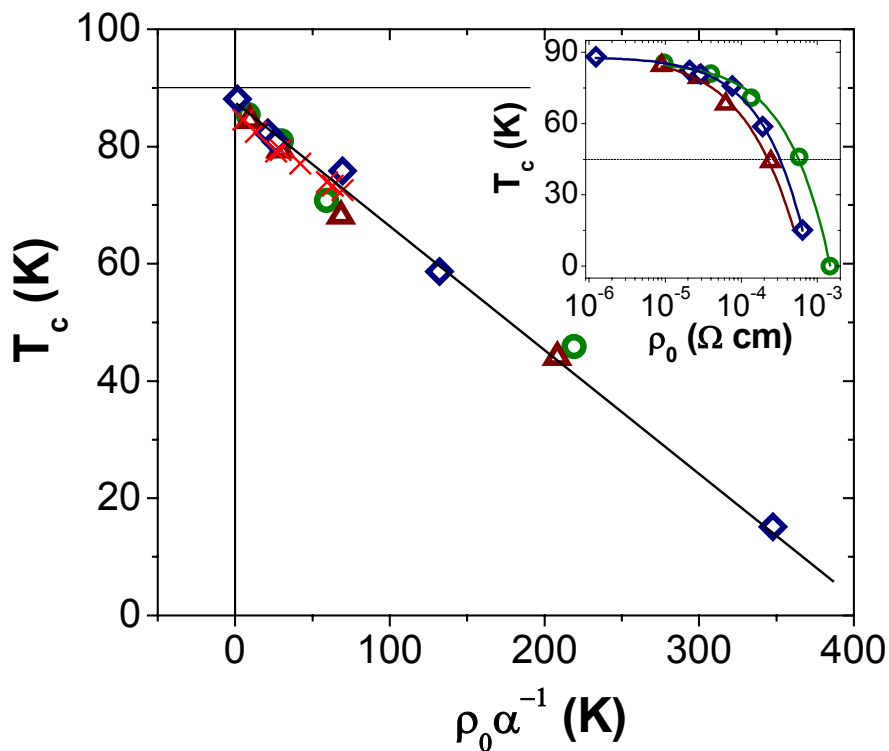


Figura 12: Variación de la temperatura de transición superconductora con el parámetro de desorden para las cuatro series estudiadas en este capítulo. Las espas rojas corresponden a la serie YBCO5cu, los triángulos a STO2cu, los rombos a STO6cu y los círculos a STO15cu. En el inset de la figura se puede observar la variación de la temperatura de transición superconductora de las series STO2cu (triángulos), STO6cu (rombos) y STO15cu (círculos) en función de la resistividad residual (las líneas son ajustes sigmoidales de los datos experimentales).

En la figura 12 se ha representado la temperatura de transición superconductora de todas las muestras de estas tres series frente al parámetro de desorden. De nuevo se observa una clara correlación entre estas dos variables, la  $T_C$  disminuye linealmente con el desorden, en todo el rango de temperatura y en un amplio rango del parámetro de desorden ( $\rho_0/\alpha$ ). A su vez, en esta figura se puede comprobar como la extrapolación

a 0 del parámetro de desorden, conduce a la temperatura de transición superconductora de 90 K, esperable para una película de YBCO libre de defectos y donde no existan efectos de baja dimensionalidad. Los datos de la serie YBCO5cu se han representado también en la figura para poder comprobar que las cuatro series que estamos analizando, es decir todas las muestras del estudio, presentan la misma dependencia. En el inset de la figura 12 se ha representado la dependencia de la temperatura de transición superconductora con la resistividad residual del estado metálico de las curvas RT de las distintas series con espesor de aislante constante. Dependiendo del espesor de aislante se obtienen diferentes valores de  $\rho_0$  para la misma  $T_C$  (línea punteada). Puesto que  $\rho_0$  es proporcional al desorden e inversamente proporcional al número de portadores y los puntos de la línea punteada tienen el mismo desorden (misma  $T_C$ ) parece claro que estas muestras deben tener distinto número de portadores. A la vista de estos resultados, parece ser que el parámetro de desorden eléctrico ( $\rho_0/\alpha$ ) determina la  $T_C$  dando cuenta del número de pares superconductores presentes en la capa de YBCO, independientemente del número de portadores presentes en el estado normal del superconductor.

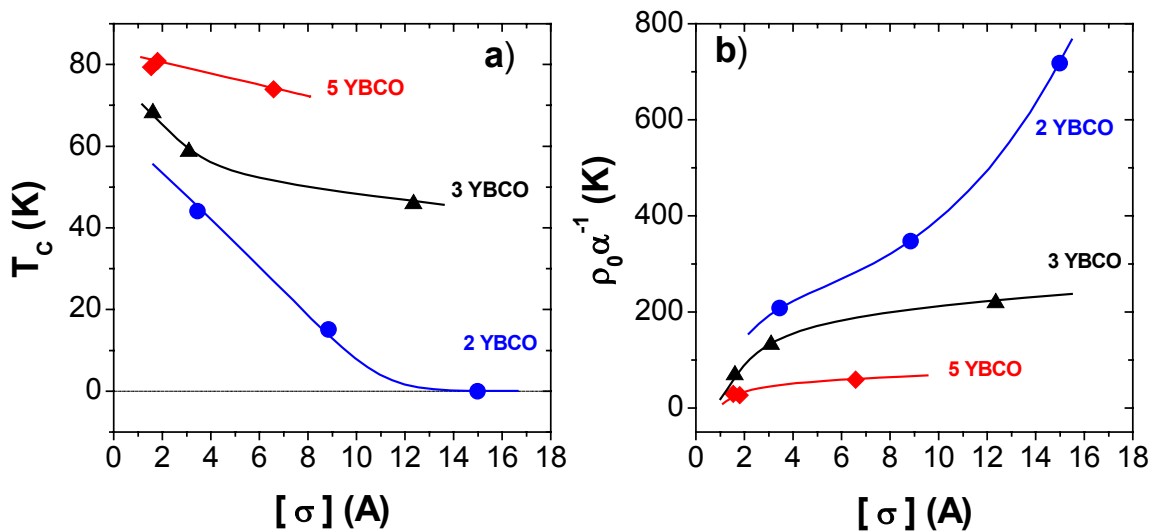


Figura 13: Variación de la  $T_C$  (panel a) y del parámetro de desorden eléctrico (panel b)) con la rugosidad promedio de la superred obtenida a partir de los refinamientos de los datos de reflectividad de rayos X. Se presentan datos para muestras con tres diferentes espesores de YBCO: 2, 3 y 5 celdas unidad que se corresponden con los puntos azules, negros y rojos respectivamente. El espesor de STO de las diferentes muestras crece al desplazarnos de izquierda a derecha en 2, 6 y 15 celdas unidad para las muestras con 2 y 3 celdas unidad de YBCO, y en 2, 6 y 22 celdas unidad para las muestras con 5 celdas unidad de YBCO.

Para ilustrar la influencia del desorden estructural en las propiedades superconductoras de las heteroestructuras YBCO / STO, en la figura 13 se ha

representado la  $T_c$  (panel a)) y el parámetro de desorden eléctrico ( $\rho_0/\alpha$ ) (panel b)) en función de la rugosidad promedio de las superredes obtenida a partir del refinamiento de los espectros de reflectividad de rayos X. Los triángulos azules son muestras donde el espesor de YBCO es constante en 2 celdas unidad y donde el espesor de las capas de STO aumenta en 2, 6 y 15 celdas unidad según aumenta la rugosidad promedio. Los puntos negros corresponden a superredes con 3 celdas de YBCO y el STO cambia de la misma forma que en la serie anterior. Por último los rombos rojos corresponden a muestras con 5 celdas unidad de YBCO y 2, 6 y 22 celdas unidad de STO. Podemos comprobar que tanto la temperatura crítica de transición superconductora como el parámetro de desorden eléctrico vienen determinados por la rugosidad promedio de las superredes además de por el espesor de las películas de superconductor. Para un mismo espesor de las capas de YBCO la temperatura de transición superconductora se deprime tanto más, cuanto mayor es la rugosidad promedio acumulada en la superred, que aumenta al aumentar el espesor de las películas de STO. Esta disminución de la  $T_c$  viene determinada por el aumento del parámetro de desorden eléctrico que también aumenta al aumentar el desorden estructural y el espesor de la capa de STO. Por otro lado se evidencia un efecto de dimensionalidad de la capas de YBCO. Al reducir el espesor de estas, el efecto del desorden estructural en el parámetro de desorden eléctrico aumenta considerablemente, provocando una fuerte depresión de la temperatura de transición superconductora. La figura 13 evidencia que las películas de YBCO, a través de los parámetros de desorden (eléctrico y estructural) y de la  $T_c$ , son tanto más sensibles al aumento de rugosidad provocado por el aumento del espesor de la capa de STO cuanto más delgada es la capa de YBCO.

Proponemos dos mecanismos diferentes para explicar el efecto del desorden en las propiedades superconductoras de la película de YBCO:

- Localización de portadores. El desorden puede determinar el número de portadores de carga que van a contribuir a la superconductividad del material a través de un fenómeno de localización. Este fenómeno de localización se produce por la introducción de una dispersión aleatoria del potencial de la red cristalina mediada por el desorden, que implica una transición continua desde un estado metálico a otro aislante [29]. Nosotros hemos observado una progresiva depresión de la superconductividad en todas las series estudiadas

en este capítulo al aumentar el desorden en las muestras (al reducir la dimensión de la película de YBCO o al aumentar el espesor de STO). Las muestras presentan distinto número de portadores (ver inset de la figura 12) para una misma  $T_C$  por lo que parte de esos portadores del estado normal del superconductor se localizan sin contribuir a la superconductividad a una temperatura de localización por encima de  $T_C$ . Además, el hecho de que la muestra con dos celdas unidad de STO y una celda unidad de YBCO presente una transición metal aislante con una temperatura de localización en torno a 150 K refuerza la presencia de este mecanismo.

- Ruptura de pares. El desorden morfológico (rugosidad) provoca la ruptura de pares superconductores por la presencia de escalones en la interfase. Esto puede ser interpretado de acuerdo con las imágenes de microscopía y los parámetros obtenidos a partir del refinamiento de los espectros de reflectividad de rayos X. En estas hemos visto que la rugosidad de las superredes está directamente relacionada con desorden de tipo escalón en la capa de STO, desorden que se ha podido cuantificar a través de la rugosidad promedio. Este desorden da lugar a su vez a fronteras de antifase en la película de YBCO que implican una ruptura en la continuidad de los planos  $\text{CuO}_2$  del YBCO. Dado el pequeño valor de la longitud de coherencia de los pares superconductores ( $\xi_C \approx 1 - 3 \text{ \AA}$ ), y teniendo en cuenta que el escalón más pequeño tiene una altura de 4  $\text{ \AA}$ , la disminución de la temperatura de transición superconductora se puede explicar introduciendo un término de ruptura de pares provocado por la presencia de escalones en la interfase. A este respecto, parece lógico pensar que la disminución de la temperatura crítica de transición superconductora, mediada por el efecto de rugosidad de las superredes, será tanto más acusada cuanto menor sea el espesor de la capa de YBCO. Cuanto menor sea el espesor de superconductor mayor será el efecto de las fronteras de antifase en la superconductividad. Este hecho se observa en la variación de los parámetros de desorden eléctrico y estructural con la rugosidad promediada para los distintos espesores de YBCO, y se produce puesto que cuanto menor es el espesor de la capa de YBCO, menor será la proporción relativa al espesor total de la muestra de planos superconductores continuos que permanezcan en la muestra. El caso límite de

esta situación es el de la muestra con una sola celda unidad de YBCO y dos celdas de STO, esta muestra no presenta una transición superconductoras sino que en torno a 150 K presenta una transición metal-aislante.

Hasta ahora hemos venido discutiendo acerca del análisis de las propiedades de transporte de las películas delgadas de YBCO sin establecer las implicaciones de la estructura microscópica que se ha estudiado en el apartado de caracterización estructural de este capítulo. Allí veíamos que las medidas de EELS demostraban sin ambigüedad que en la interfase entre el STO y el YBCO este último perdía los planos de las cadenas CuO, por lo que la secuencia de apilamiento en las capas de YBCO comenzaba siempre por un plano BaO y terminaba por este mismo. En el YBCO la superconductividad esta estrechamente relacionada con la presencia de planos CuO<sub>2</sub> donde se localiza mayormente el condensado de pares superconductores, que en el caso que tratamos son pares de huecos. La aparición de huecos en estos planos se debe a un proceso de transferencia de electrones desde los planos CuO<sub>2</sub> hasta las cadenas CuO, que actúan como “almacén” de carga y que a su vez son débilmente superconductoras. Para estudiar el efecto de la ausencia de cadenas en los planos de las interfases se ha recurrido a un estudio comparativo entre superredes YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> / SrTiO<sub>3</sub> y superredes YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> / PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (PBCO).

El PBCO es un material semiconductor y es isoestructural con el YBCO. Sus parámetros de red valen 3.864 Å y 3.923 Å, en el plano, y 11.69 Å en la dirección de crecimiento. Entonces el PBCO y el STO previsiblemente tendrán un efecto similar sobre las propiedades superconductoras del YBCO. El ingrediente adicional que se introduce con las superredes YBCO / PBCO, es que en la secuencia de apilamiento de estas no existe la desaparición de cadenas en los planos de la interfase quedando completa la celda unidad del YBCO en todas la películas depositadas. Los datos que a continuación se mostrarán de las superredes YBCO / PBCO se han extraído de las referencias [30, 31], donde puede encontrarse también la caracterización estructural de estas superredes.

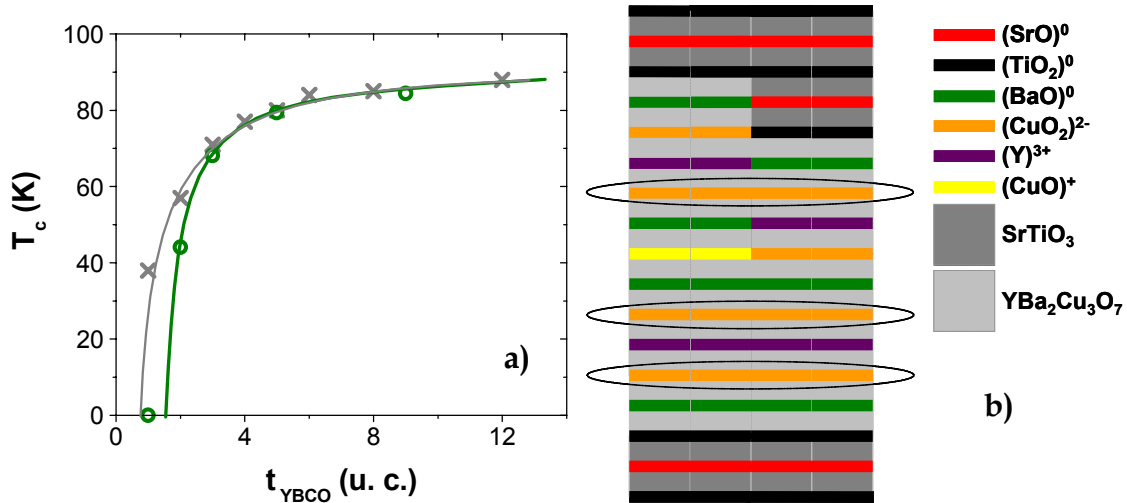


Figura 14: (a) Dependencia de la  $T_c$  con el espesor de película superconductora en superredes YBCO / PBCO (aspas) y superredes YBCO / STO. (b) Ilustración de la frontera de antifase generada por un escalón en la interfase YBCO / STO que supone la discontinuidad de los planos superconductores ( $\text{CuO}_2$ ) de la celda de YBCO. Nótese que de los cuatro planos superconductores correspondientes a dos celdas unidad sólo tres de ellos presentan continuidad en la dirección de la superficie de la muestra.

En la figura 14 se presenta la dependencia de la temperatura de transición superconductora en función del espesor de la capa de YBCO para las superredes con espaciadores de STO y PBCO. El espesor del espaciador toma un valor de dos celdas unidad de STO y 5 celdas unidad de PBCO respectivamente. La elección de tomar la serie con dos celdas unidad de STO para establecer las comparaciones con la serie de PBCO, radica en que para ese espesor de espaciador el efecto de rugosidad asociado al aumento de STO en estas muestras es el menor que tenemos y por lo tanto el más parecido al de las superredes YBCO / PBCO. En la figura se observa que las curvas sólo se desvían cuando el espesor de YBCO es de dos o una celda unidad. Este resultado apunta a la presencia de huecos en los planos ( $\text{CuO}_2$ ) a pesar de la ausencia de cadenas ( $\text{CuO}$ ) en la interfase. De hecho, la muestra con una sola celda unidad de YBCO, aunque no es superconductora, presenta características metálicas que involucran la presencia de huecos en los planos ( $\text{CuO}_2$ ). La respuesta sobre el origen de portadores en los planos ( $\text{CuO}_2$ ) es difícil de establecer con los datos que tenemos a nuestro alcance. Pudiera ser que la transferencia de electrones dentro de la celda unidad desde los planos superconductores ( $\text{CuO}_2$ ) se puede seguir produciendo aunque se sustituyan los planos de cadenas ( $\text{CuO}$ ) por planos ( $\text{TiO}_2$ ) del STO, gracias a que este plano es capaz de aceptar electrones mediante la reducción del  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$ . Aunque quizás resulte más evidente pensar en que en el plano ( $\text{CuO}_2$ ) se ajusta la proporción de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{3+}$  a  $\text{Cu}^{1.5+}$ , para compensar el exceso de carga que supone la

eliminación del plano de cadenas. En el YBCO de volumen, sin tener en cuenta el pequeño defecto de oxígeno ( $< 3.5 \%$ ), el Cu de los planos ( $\text{CuO}_2$ ) presentan un estado de oxidación  $\text{Cu}^{2+}$ , mientras que el Cu de los planos de cadenas ( $\text{CuO}$ ) se encuentra en un estado de oxidación  $\text{Cu}^{3+}$ .

Retomando la discusión sobre los datos presentados en la figura 14 a), el principal motivo por el cual los datos de las dos series se separan radica en el diferente mecanismo de crecimiento de las dos superredes. En las muestras del sistema YBCO / PBCO los dos óxidos crecen mediante un mecanismo "Bloque a Bloque" que completa celdas unidad [10]. Esto implica que no existen fronteras de antifase ya que además los escalones de PBCO tienen el mismo tamaño que la celda unidad de YBCO y estas superredes presentan desorden correlacionado. Sin embargo en las muestras del sistema YBCO / STO hemos encontrado que el mecanismo de crecimiento del YBCO presenta faltas de apilamiento que dan lugar a fronteras de antifase, debido a que la celda unidad del STO es una tercera parte de la celda unidad del YBCO en la dirección de crecimiento (ver panel de la figura 14 b)). Las fronteras de antifase provocan discontinuidades en los planos ( $\text{CuO}_2$ ) que tienen como efecto una depresión de la superconductividad tanto más acusada cuanto menor sea el espesor de la capa de YBCO. En las muestras con dos celdas unidad de YBCO y de STO, mediante refinamiento de los rayos X, hemos comprobado que presenta una rugosidad promedio de 3.5 Å, equivalente a un escalón de STO por capa de YBCO. La presencia de este escalón produce la discontinuidad de un plano ( $\text{CuO}_2$ ) y la falta de apilamiento de un plano de cadenas ( $\text{CuO}$ ) (ver panel b) figura 14), por lo que en esta muestra cabe esperar que la  $T_c$  sea menor que la correspondiente a dos celdas unidad de YBCO cuando el espaciador es PBCO. En la figura 14 a) se puede comprobar que esto es lo que sucede. La ausencia de superconductividad de la muestra con una sola celda de YBCO se puede explicar a su vez mediante la aparición de escalones en la interfase. En definitiva el resultado de la ausencia de cadenas en la interfase YBCO / STO es que parece que no hay un efecto debido a dicha pérdida.

### **3. IV. Conclusiones**

- Uno de los aspectos más relevantes que hemos encontrado en el estudio de superredes YBCO / STO es la presencia de una fase metálica cuando el espesor de la películas de YBCO se reduce hasta una única celda unidad. El impacto de este resultado reside en una de las características microestructurales de este sistema, la ausencia de los planos de cadenas (CuO) en el plano interfacial que separa el STO del YBCO. La presencia de un comportamiento metálico en la muestra (YBCO <sub>1 c. u.</sub> / STO <sub>2 c. u.</sub>) implica la aparición forzosa de una elevada concentración de huecos en el plano (CuO<sub>2</sub>), donde reside mayoritariamente el condensado de pares de superconductores. A falta de esclarecer el origen definitivo de estos huecos, trabajos recientes argumentan a favor de un desajuste de polaridad de los planos cristalográficos [13], nosotros creemos que bien puede ser debido al simple ajuste del estado de oxidación de los átomos de Cu de los planos (CuO<sub>2</sub>) impuesto para mantener la neutralidad de carga del compuesto. En esta muestra, donde los portadores de carga se encuentran en el límite bidimensional, hemos encontrado que en torno a 150 K se produce una transición metal aislante. Al aumentar el espesor de YBCO en dos celdas unidad, manteniendo el espesor de STO en dos celdas unidad, la muestra presenta una transición superconductor en 45 K. En esta muestra hay medio plano de cadenas por celda unidad, y además debido a la presencia de escalones en la interfase, este plano no será continuo. Este resultado apunta a que la presencia de cadenas (CuO) en el sistema YBCO / STO no juegan un papel relevante en la formación de pares superconductores.
- Otro resultado importante que hemos encontrado en las heteroestructuras YBCO / STO es que la temperatura de transición superconductor de todas las muestras de este estudio escala con un parámetro de desorden obtenido a partir del análisis de las propiedades eléctricas de las superredes. Este parámetro de desorden eléctrico (y por lo tanto  $T_C$ ) a su vez guarda una estrecha relación con la rugosidad promedio de las superredes, obtenida a partir del refinamiento de los datos de reflectividad de rayos X. Este resultado permite el control de las propiedades superconductoras de las muestras mediante el control de los



espesores depositados de cada constituyente de la superred, aspecto que se ilustra en la figura 15. Este resultado puede ser de especial relevancia en experimentos de dopado electrostático, pues provee de una explicación para los efectos de localización de huecos inyectados en transistores de efecto campo [32]

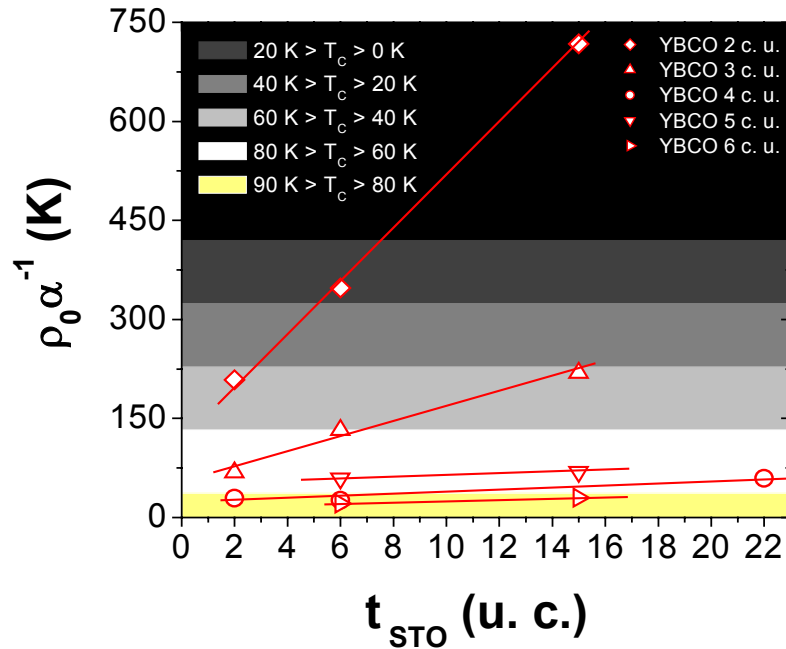


Figura 15: Variación del parámetro de desorden eléctrico en función del espesor de STO e YBCO. Los distintos colores empleados en el fondo de la figura representan distinta temperatura de transición superconductoras.

- Por último hemos encontrado que el mecanismo de crecimiento de las películas de YBCO en el sistema YBCO / STO, difiere del habitual mecanismo de crecimiento “Bloque a bloque” con el que crecen los óxidos y que tiende a completar celdas unidad para evitar discontinuidades en la neutralidad de carga durante el crecimiento [27, 31]. El origen de este nuevo mecanismo parece radicar en la posibilidad de modificar el estado de oxidación de los átomos de cobre en los planos ( $CuO_2$ ), lo que permite introducir faltas de apilamiento durante la secuencia de crecimiento de las películas de YBCO. Este resultado está en perfecto acuerdo con los estudios de microscopía presentes en la literatura [22-24].

### **3. V. Referencias**

- [1] S. Sondhi, S. Girvin, J. Carini and D. Shahar. *Rev. Mod. Phys.* 69, 315 (1997)
- [2] K. Damle and S. Sachdev. *Phys. Rev. B* 56, 8714 (1997)
- [3] A. Goldman and N. Markovic. *Phys. Today*, November 1998 pag. 39 (1998)
- [4] S. Kravchenko, W. Mason, G. Bowker, J. Furneaux, V. Pudalov and M. D'Iorio. *Phys. Rev. B* 51, 7038 (1995)
- [5] S. Kravchenko, D. Simonian, M. Sarachik, W. Mason and J. Furneaux. *Phys. Rev. Lett.* 77, 4938 (1996)
- [6] V. Dobrosavljevic, E. Abrahams, E. Miranda and S. Chakravarty. *Phys. Rev. Lett.* 79, 455 (1997)
- [7] X. G. Feng, D. Popović, S. Washburn, and V. Dobrosavljević. *Phys. Rev. Lett.* 86, 2625 (2001)
- [8] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul and H. Y. Hwang. *Nature (London)* 419, 378 (2002)
- [9] S. Okamoto and A. Millis. *Nature (London)* 428, 630 (2004)
- [10] A. Ohtomo and H. Y. Hwang. *Nature (London)* 427, 29 (2004)
- [11] S. Altieri, L. H. Tjeng, F. C. Voogt, T. Hibma, O. Rogojanu and G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* 66, 155432 (2002)
- [12] S. Okamoto and A. Millis. *Nature (London)* 428, 630 (2004)
- [13] N. Pavlenko, I. Elfimov, T. Kopp and G. A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* 75, R140512 (2007)
- [14] N. Pavlenko and T. Kopp. *Phys. Rev. Lett.* 97, 187001 (2006)
- [15] N. Pavlenko and T. Kopp. *Phys. Rev. B* 72, 174516 (2005)
- [16] J. Mannhart, D. G. Schlom, J. G. Bednorz and K. A. Müller. *Phys. Rev. Lett.* 67, 2099 (1991)
- [17] C. H. Ahn, S. Cariglio, P. Paruch, T. Tybell, L. Antognazza and J. M. Triscone. *Science* 284, 1152 (1999)
- [18] C. H. Ahn, J. M. Triscone and J. Mannhart. *Nature (London)* 424, 1015 (2003)
- [19] C. H. Ahn, A. Bhattacharya, M. Di Ventura, J. N. Eckstein, C. Daniel Frisbie, M. E. Gershenson, A. M. Goldman, I. H. Inoue, J. Mannhart, Andrew J. Millis, Alberto F. Morpurgo, Douglas Natelson and J. M. Triscone. *Rev. Mod. Phys.* 78, 1185 (2006)

- [20] M. Imada, A. Fujimori and Y.i Tokura. *Rev. Mod. Phys.* 70, 1039 (1998)
- [21] A. J. Millis. *Solid State Commun.* 126, 3 (2003)
- [22] Guus Rijnders, Seve Curra´s, Mark Huijben, Dave H. A. Blank and Horst Rogalla. *Appl. Phys. Lett.* 84, 1150 (2004)
- [23] S. Baals, G. Rijnders, D. H. A. Blank and G. Van Tendeloo. *Physica C* 355, 225 (2001)
- [24] L. Ryen, E. Olsson, C.N.L. Edvardsson and U. Helmersson. *Physica C* 304, 307 (1998)
- [25] D. Nelly, E. Fullerton, J. Santamaría and I. K. Schuller. *Scripta Metallurgia et Materiala* 33, 1603 (1995)
- [26] E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeden and Y. Bruinseraede. *Phys. Rev. B* 45, 33 1603 (1995)
- [27] J. P. Locquet, A. Catana, E. Mächler, C. Gerber and J. G. Bednorz. *Appl. Phys. Lett.* 64, 372 (1994)
- [28] A. A. Abrikosov and L. P. Gorkov. *Sov. Phys. JETP* 12, 1243 (1961)
- [29] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958)
- [30] M. Varela, Z. Sefrioui, D. Arias, M. A. Navacerrada, M. Lucia, M. A. Lopez de la Torre, C. Leon, G. Loos, F. Sánchez-Quesada and J. Santamaría. *Phys. Rev. Lett.* 83, 3936 (1999)
- [31] M. Varela, W. Grogger, D. Arias, Z. Sefrioui, C. Leon, C. Ballesteros, K. M. Krishnan and J. Santamaria. *Phys. Rev. Lett.* 86, 5156 (2001)
- [32] S. Oh, M. Warusawithana and J. Eckstein. *Phys. Rev. B* 70, 064509 (2004)

## Capítulo IV

### **Modificación del dopado en el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ / $\text{LaMnO}_3$ : Transferencia de carga.**

#### **4. I. Introducción**

Dentro del marco del control interfacial de las propiedades electrónicas en heteroestructuras de óxidos complejos, uno de los ejemplos más característicos y que ha dado lugar a una abundante literatura científica en los últimos años es el crecimiento y caracterización de heteroestructuras que combinan óxidos ferromagnéticos y óxidos superconductores [1-8]. Más concretamente, el trabajo en el que se combinan el superconductor de alta temperatura,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO), con el óxido de magnetorresistencia colosal,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LCMO), ha revelado unos efectos impactantes entre los que cabe citar: magnetorresistencia gigante [9], efectos de proximidad de largo alcance [10], refracción negativa [11], ferromagnetismo inducido en el YBCO [12], superconductividad anómala fotoinducida [13], ... Resultados recientes han encontrado un posible mecanismo de transferencia de carga entre los dos materiales [14], pero la definitiva comprensión de estos sistemas está obstaculizada por la compleja estructura de la interfase. En la interfase del sistema YBCO / LCMO, a parte de los efectos más característicos que se pueden producir (desajuste de la polaridad, curvatura de bandas, desacoplo de valencia, ...), se presentan dos ingredientes adicionales que hacen que todavía sea más compleja:

- La valencia mixta del Mn en la manganita de lantano-calcio, y
- La competición entre órdenes antagónicos ferromagnético-superconductor [15, 16].

El acercamiento que nosotros proponemos para intentar comprender los efectos de interfase entre estos dos óxidos es crecer superredes en las que se combina el YBCO con el compuesto de partida de la familia de las manganitas, el  $\text{LaMnO}_3$ . Este material ha sido elegido para esta serie de experimentos pues mantiene una química muy similar al  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ , y además presenta una serie de ingredientes adicionales que pueden revelar una valiosa información acerca de los procesos que tienen lugar en la

interfase entre el superconductor de alta temperatura y la manganita ferromagnética. Estos ingredientes adicionales son:

- Valencia simple. En el LMO todo el manganeso se encuentra en estado de oxidación 3+, la valencia simple de este compuesto reduce la complejidad de sistema LCMO, pues en este último, el manganeso presenta un doble estado de oxidación 3+ y 4+. Es bien conocido que en esta familia de compuestos la valencia mixta puede dar lugar a una multiplicidad de fases con energía del estado fundamental similares que originan fenómenos de separación de fases [17, 18].
- Carácter aislante. El LMO es un aislante de Mott. Los electrones de los orbitales  $e_g$  del ion  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ ), se encuentran localizados debido a una fuerte interacción electrón-electrón. En principio, esto inhibe la posibilidad de la aparición de efectos de proximidad [19, 20].
- Ausencia de ferromagnetismo. La manganita de lantano presenta un estado fundamental antiferromagnético de tipo A, donde los spines se alinean paralelos a lo largo de dos direcciones espaciales y antiparalelos en la tercera. El origen de este ordenamiento de los spines es un tema todavía sin esclarecer completamente, aunque esta asociado a la presencia de orden orbital en el compuesto. Se plantean dos escenarios distintos para su explicación. El primero de ellos hace referencia a un modelo puramente electrónico donde la anisotropía de la interacción de supercanje, asociada al orden orbital, provoca el ordenamiento antiferromagnético tipo A [21, 22]. El otro mecanismo que produce este peculiar ordenamiento de los spines es debido a una fuerte distorsión Jahn-Teller, mediante la cual se rompe la degeneración de los orbitales  $e_g$  [23], y se favorece la ocupación de uno de ellos. La combinación lineal de los orbitales  $d(x^2-y^2)$  y  $d(3z^2-r^2)$  orbitales produce dos estados estables  $d(3x^2-r^2)$  y  $d(3y^2-r^2)$  que los electrones ocuparan alternadamente a lo largo de los planos xy [24]. La ausencia de un momento magnético neto, elimina la posible competición entre ordenes de largo alcance antagónicos como el superconductor y ferromagnético, presente en las heteroestructuras YBCO/LCMO.

Los dos cristales presentan estructuras muy parecidas basadas en la estructura perovskita  $\text{ABO}_3$ . El LMO tiene una celda unidad ortorrómbica y sus parámetros de red valen:  $a= 3.91 \text{ \AA}$ ,  $b=4.04 \text{ \AA}$  y  $c=3,85 \text{ \AA}$ . Los parámetros de red en el plano del YBCO son  $a= 3.88$  y  $b= 3.82 \text{ \AA}$ , fuera del plano su celda unidad es triple,  $c= 11.67 \text{ \AA}$ . Aunque en la literatura no parece haber trabajos sobre heteroestructuras que combinen estos dos materiales, tanto la compatibilidad estructural como química favorece el crecimiento de heteroestructuras de alta calidad sin ningún problema de compatibilidad química. De hecho se han obtenido excelentes resultados en experimentos previos con compuestos de la misma familia [25- 27, 6]. A lo largo de este capítulo emplearemos como material de referencia los datos de las superredes YBCO / STO presentados en el capítulo 3 de esta tesis. En este capítulo hemos visto que las propiedades superconductoras en este sistema sólo se ven afectadas por el desorden, de tal forma que estos datos nos servirán para establecer si en el sistema YBCO / LMO existe algún efecto adicional al encontrado en ese estudio.

## 4. II. Resultados experimentales y discusión

Todas las muestras de este trabajo se han crecido en un sistema de pulverización catódica en condiciones de alta temperatura, 900 °C, y elevada presión de oxígeno puro, 2.9 mbar. Las películas de YBCO se han depositado mediante pulverización dc mientras que el LMO se ha pulverizado mediante la técnica RF. Bajo estas condiciones se han obtenido unas velocidades de crecimiento de 7 y 4 Å min<sup>-1</sup>, para el YBCO y el LMO respectivamente. Este crecimiento tan lento nos permite un control muy preciso de los espesores respectivos.

Serie	Muestra	t <sub>LMO</sub> (c. u.)	t <sub>YBCO</sub> (c. u.)	n bicapas	Sustrato
<b>LMO1cu</b>	syl29a	1	3	9	STO
	syl10a	1	5	9	STO
	syl34a	1	7	9	STO
	syl37aa	1	9	9	STO
<b>LMO3cu</b>	syl28a	3	3	9	STO
	syl2a	3	5	9	STO
	syl31a	3	7	9	STO
	syl30a	3	9	9	STO
<b>LMO8cu</b>	syl26a	8	1	9	STO
	syl25a	8	2	9	STO
	syl20a	8	3	9	STO
	syl23a	8	4	9	STO
	syl19a	8	5	9	STO
	syl21a	8	8	9	STO
	syl18a	8	11	9	STO
	syl22a	8	13	9	STO
	syl24a	8	14	9	STO
syl17a	8	16	9	STO	

Tabla 1: Distintas series de muestras con espesor de LMO constante y donde cambia el espesor de YBCO sistemáticamente.

En las tablas 1 y 2 se presentan el conjunto de muestras crecidas y caracterizadas para este trabajo. En ella se indica el espesor en celdas unidad de cada material, el nombre de cada muestra, el número de bicapas que constituyen la superred y el sustrato sobre el que se han depositado las heteroestructuras. Nótese que las muestras vienen agrupadas en series donde el espesor de uno de los constituyentes se ha mantenido constante y se ha variado de forma sistemática el otro componente. A partir de ahora y con objeto de facilitar la presentación y el análisis de los principales resultados experimentales se hará uso recurrente de esta nomenclatura. En la tabla 1 se resumen las series con 1, 3 y 8 celdas unidad de LMO y espesor variable de YBCO. La tabla 2

recoge las cuatro series de superredes donde el espesor de YBCO se ha mantenido constante (3, 5, 7 y 9 celdas unidad), variándose en cada una de ellas el espesor de LMO.

Serie	Muestra	$t_{\text{LMO}}$ (c. u.)	$t_{\text{YBCO}}$ (c. u.)	$n_{\text{bicapas}}$	Sustrato
<b>YBCO3cu</b>	syl29a	1	3	9	STO
	syl28a	3	3	9	STO
	syl20a	8	3	9	STO
	syl30a	9	3	9	STO
<b>YBCO5cu</b>	syl10a	1	5	9	STO
	syl13a	2	5	9	STO
	syl2a	3	5	9	STO
	syl6a	4	5	9	STO
	syl5a	5	5	9	STO
	syl1a	6	5	9	STO
	syl9a	7	5	9	STO
	syl12a	8	5	9	STO
	syl4a	9	5	9	STO
	syl11a	10	5	9	STO
	syl14a	11	5	9	STO
	syl3a	12	5	9	STO
	syl15a	13	5	9	STO
	syl16a	15	5	9	STO
<b>YBCO7cu</b>	syl34a	1	7	9	STO
	syl31a	3	7	9	STO
	syl27a	9	7	9	STO
	syl33a	11	7	9	STO
<b>YBCO9cu</b>	syl37a	1	9	8	STO
	syl35a	4	9	8	STO
	syl32a	12	9	8	STO

Tabla 2: Recopilación de las distintas series donde el espesor de YBCO se ha mantenido constante en 3, 5, 7 y 9 celdas unidad, y donde el espesor de LMO varía dentro de cada serie.

#### 4. II. a. Caracterización estructural de las superredes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 / \text{LaMnO}_3$

En este apartado se presentan los resultados más representativos del estudio de estas heteroestructuras mediante medidas convencionales de difracción de rayos X de ángulo bajo y ángulo alto, microscopía electrónica de transmisión barrido (STEM) y espectroscopia de perdidas de energía electrónica (EELS). También se presentan resultados de medidas de difracción de rayos X fuera del plano realizadas con radiación sincrotrón en las instalaciones del ESRF.



## Difracción de rayos X de Ángulo Bajo

### *Análisis cualitativo*

En la figura 1 se muestran las medidas de difracción de rayos X, en configuración  $\theta$ - $2\theta$  y con incidencia rasante de muestras de la serie LMO8cu (panel a)) y de la serie YBCO5cu (panel b)). En los dos paneles se pueden apreciar los picos de superred como las líneas más intensas del espectro que se extienden en todo el rango angular explorado. Éstas son debidas a la modulación artificial de las heteroestructuras y están separadas una distancia directamente relacionada con la longitud de modulación. Al aumentar la longitud de modulación se observa una disminución en la separación de los picos de superred, correspondiente a un aumento en el espesor de las capas de YBCO (panel a)) y LMO (panel b)). En los paneles a) y b) se ilustra que, tanto para el LMO como para el YBCO, se controla el crecimiento con precisión de una celda unidad. La aparición de hasta siete órdenes de difracción de superred denota la baja rugosidad de estas muestras. En la primera parte de los espectros, las correspondientes a los ángulos más bajos (para mayor claridad ver insets de cada figura), se pueden apreciar unas oscilaciones más rápidas, debidas al espesor total de la muestra, que se corresponden a la diferencia de camino óptico recorrido por los rayos X reflejados en las interfases sustrato-muestra y muestra-aire. Estas son conocidas como oscilaciones de espesor finito y dan cuenta, por tanto, del espesor total de la superred. Las oscilaciones de espesor finito se extienden en un amplio rango angular, hasta valores de  $2\theta$  mayores de  $4^\circ$ , lo que es indicativo de unas muestras con superficies muy planas. Las oscilaciones de superred de órdenes más bajos presentan una anchura a mitad de altura del mismo orden que la anchura de las oscilaciones de espesor finito. Este suceso indica que la longitud de coherencia lateral de las bicapas que forman la superred viene limitada principalmente por el espesor total de la muestra. En estas figuras se puede apreciar también la presencia de la primera reflexión de Bragg del YBCO en torno a  $7.5^\circ$ . Esta aparece como una intensidad superpuesta a la producida a las oscilaciones de superred situadas en torno a dicho valor. En el caso de la serie LMO8cu (panel a)), y debido a efectos de tamaño finito, este pico aumenta su intensidad y disminuye su anchura a mitad de altura a medida que aumenta el espesor del YBCO. Para la serie YBCO5cu (panel b)) el pico solo cambia de forma debido a que la señal de ángulo bajo, superpuesta al primer orden de difracción de Bragg del YBCO,

es distinta debido a la variación en el espesor de las películas de LMO.

De los espectros presentados en la figura 1 se puede realizar un análisis cualitativo de la evolución de la rugosidad de las superredes al variar el espesor de la capas de YBCO. El aumento de la rugosidad en las interfases tiene como efecto la pérdida de intensidad de los picos y un aumento de su anchura, los picos adoptan una forma más redondeada similar a la de un máximo, y se produce la desaparición de los picos asociados a los órdenes de difracción más altos. En el panel a) de la figura 1 se observa que al aumentar el espesor de YBCO existe un aumento del número de picos de superred que se pueden apreciar en cada difractograma, así como una disminución de la anchura a mitad de altura de estas líneas. Este hecho está directamente relacionado con una disminución de la rugosidad de la heteroestructura así como con el aumento de la longitud de modulación de la superred al aumentar el volumen de la película de YBCO. La aparición de hasta cuatro picos de superred con orden de difracción superior a  $n=3$ , en la región del espectro comprendida entre  $3 < 2\theta < 7$  sólo se da en la muestra con mayor contenido en YBCO correspondiente a la muestra ( $\text{YBCO}_{5 \text{ c. u.}} / \text{LMO}_{8 \text{ c. u.}}$ )<sub>9</sub> de la figura 1 a). Esta es la muestra que menor rugosidad presenta de toda la serie. El aumento del desorden con la disminución del espesor de YBCO es un resultado equivalente al encontrado en las muestras del sistema YBCO / STO (capítulo 3). Las estructuras del LMO y del STO guardan una gran similitud y por lo tanto los sistemas YBCO / STO e YBCO / LMO presentan unas características estructurales muy parecidas.

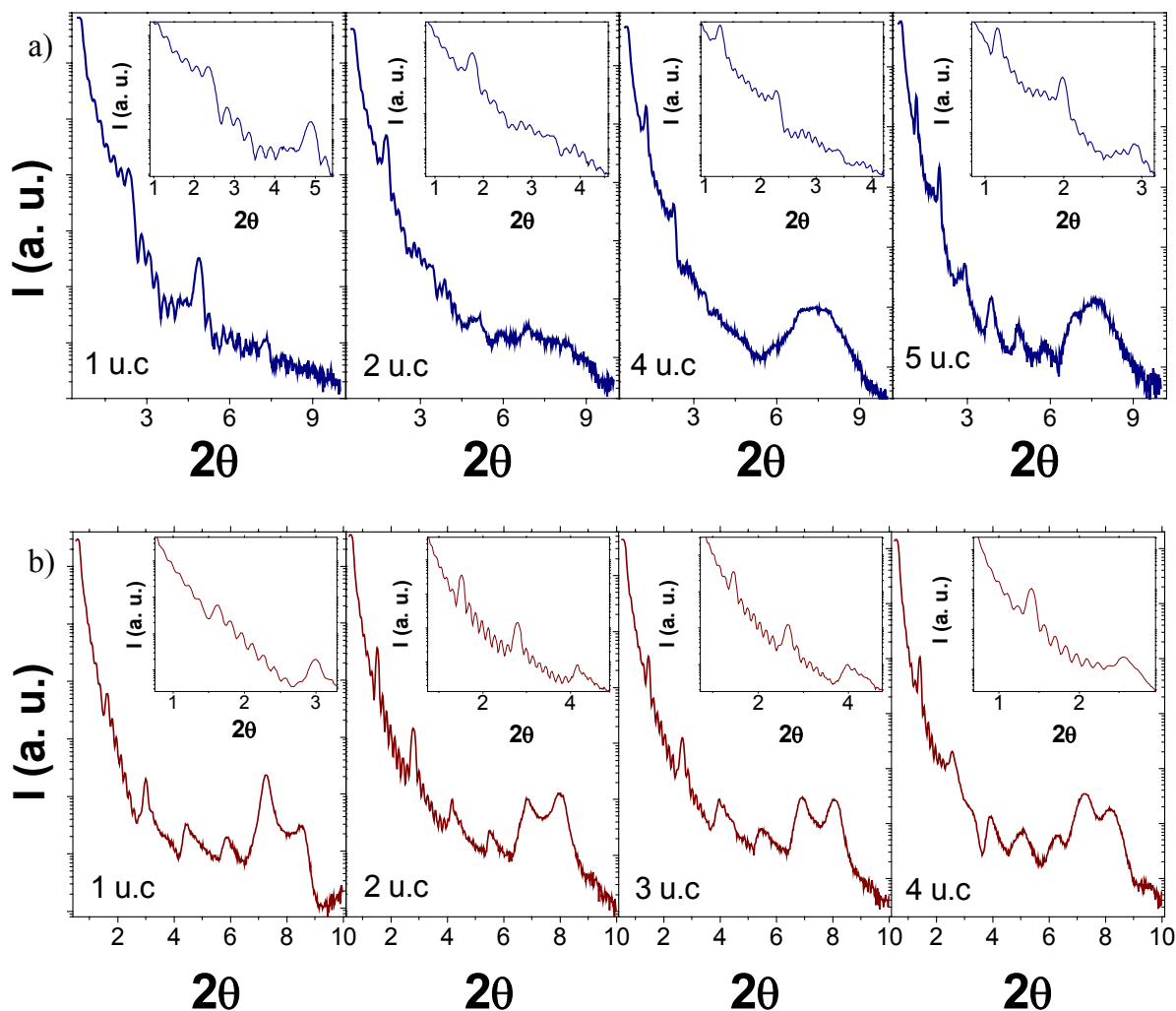


Figura 1: Espectros de difracción de rayos X de ángulo bajo correspondientes a las series: LMO8cu (panel a) e YBCO5cu (panel b)). En el panel a) el espesor de LMO es 8 celdas unidad y el espesor de YBCO, 1, 2, 4 y 5 celdas unidad, de izquierda a derecha en el panel. En el panel b) el espesor de LMO vale 1, 2, 3 y 4 celdas unidad y el espesor de YBCO es 5 celdas unidad en todas las muestras.

#### *Análisis Cuantitativo. Refinamientos Suprex*

Aunque el análisis cualitativo de los espectros de reflectividad ha revelado que las muestras tienen una elevada calidad estructural, es necesario un análisis cuantitativo que valore la importancia de los distintos parámetros que pueden afectar a la calidad estructural de las superredes. Para ello se utiliza el programa de refinamiento Suprex9. Este está basado en un modelo estructural que permite identificar y cuantificar los espesores promedios de los constituyentes de la superred, la interdifusión química y el desorden de la heteroestructura. Este modelo tiene en cuenta las rugosidades de cada interfase, la rugosidad del sustrato, la rugosidad superficial y la rugosidad acumulativa que aumenta de forma potencial con el número de bicapa que se este

considerando [28].

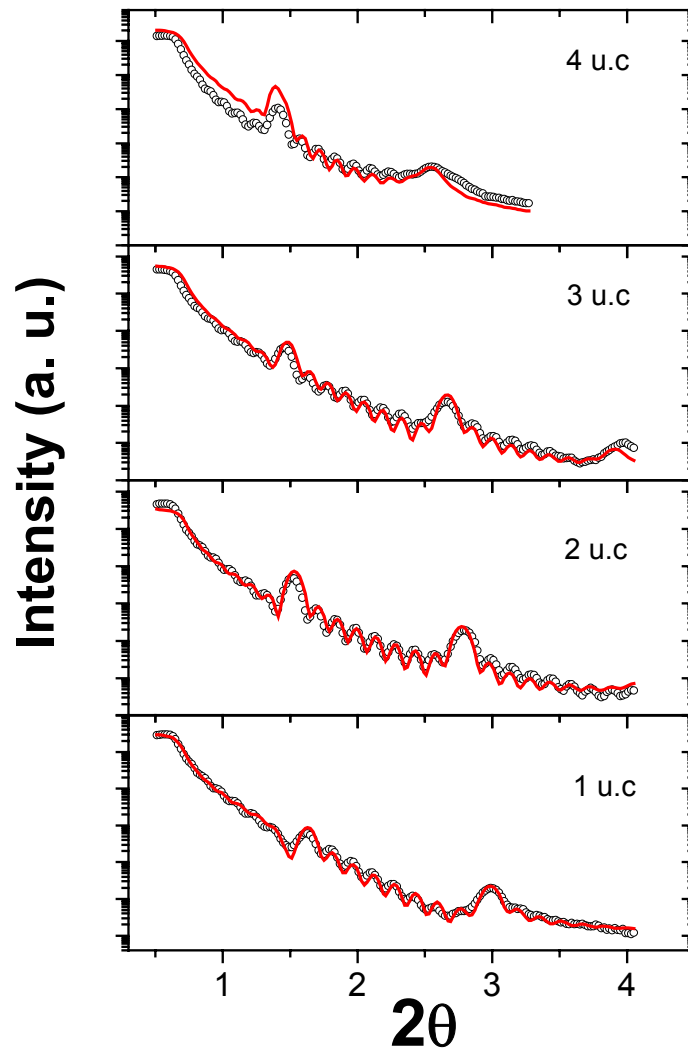


Figura 2: Refinamientos Suprex9 (línea roja) de las curvas de difracción de rayos X de ángulo bajo de las muestras de la serie YBCO5cu con espesores de LMO de 1, 2, 3 y 4 celdas unidad (de abajo a arriba en la figura).

En la figura 2 se puede observar las curvas de reflectividad de las muestras de la serie YBCO5cu y sus correspondientes ajustes con el programa Suprex9 [29]. Se han ajustado las muestras con 5 celdas unidad de YBCO constantes y espesor de LMO de 1, 2, 3 y 4 celdas unidad. Se puede comprobar el excelente acuerdo entre los datos experimentales y los refinamientos estructurales. Se ha encontrado que no hay interdifusión química en ninguna de las superredes analizadas. Los parámetros obtenidos a partir del ajuste corroboran los valores de los espesores individuales de cada capa obtenidos a partir de la calibración de los tiempos de deposición. Se ha obtenido un valor de rugosidad promediada a toda la superred de  $4 \pm 1 \text{ \AA}$  y las rugosidades del sustrato y de la superficie de la muestra son inferiores a  $3 \text{ \AA}$  en todos

los casos. En definitiva, a partir de los refinamientos estructurales con el programa Suprex9 se ha obtenido que las heteroestructuras están compuestas por capas ultradelgadas planas con interfases abruptas en las que no hay presencia de interdifusión química.

### Difracción de rayos X de Ángulo Alto

La caracterización de las superredes mediante difracción de rayos X de ángulo alto nos permite un estudio de la estructura de las muestras a un nivel microscópico, pues con esta técnica únicamente somos sensibles a la disposición atómica en la red cristalina. En la figura 3 se pueden observar los difractogramas de ángulo alto correspondientes a muestras de la serie LMO8cu (panel b)), para las que el espesor de YBCO cambia de 1 a 5 celdas unidad de arriba abajo en la figura, y muestras de la serie YBCO5cu (panel a)), para las que el espesor de LMO cambia de 1 a 4 celdas unidad de la misma manera. En los espectros sólo se observan las reflexiones debidas a familias de planos perpendiculares a la dirección de crecimiento tanto del sustrato como del YBCO. No se observan picos debidos al LMO, pues en aproximación pseudocúbica la celda unidad de este cristal es prácticamente idéntica a la del titanato de estroncio utilizado como sustrato. Así, las reflexiones de ambos quedan superpuestas al realizar experimentos de difracción con configuración de medida  $\theta$ - $2\theta$ . De acuerdo a la ley de Bragg, estas reflexiones corresponden a las familias de planos (001) tanto del YBCO como del STO, para las que las constantes de red valen 11.67 Å y 3.905 Å respectivamente. Las reflexiones de Bragg del YBCO se pueden identificar en los difractogramas del panel b) de la figura 3, como los picos de menor intensidad y más anchos que van desapareciendo según nos movemos de abajo arriba en la figura. El aumento en la anchura del pico que se observa, es debido a la disminución progresiva del espesor del YBCO. Sin embargo, en los difractogramas de la serie YBCO 5cu las reflexiones de Bragg del YBCO no cambian de forma, sino es por la superposición de los picos debidos a la periodicidad artificial de la superred, recuérdese que en esta serie el espesor de las capas de YBCO es constante.

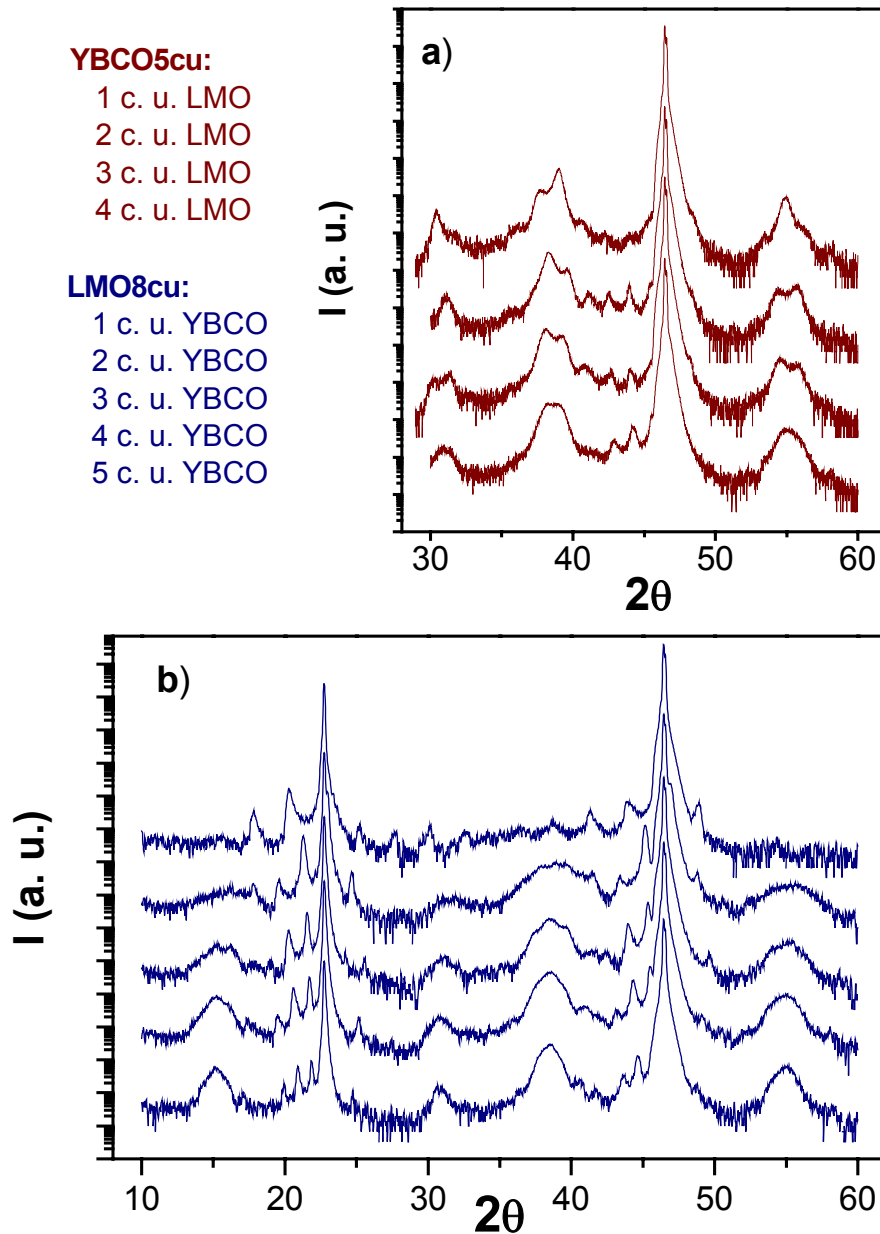


Figura 3: Difractogramas de ángulo alto de muestras de las series YBCO5cu (panel a)) y LMO8cu (panel b)). De arriba abajo en el panel a) el espesor de LMO aumenta en 1, 2, 3 y 4 celdas unidad, y en el panel b), también de arriba abajo, el espesor de YBCO aumenta en 1, 2, 3, 4 y 5 celdas unidad.

La modulación artificial de la superred define una nueva distancia característica que da lugar a nuevos picos de difracción, pues se puede considerar que la celda unidad del cristal pasa a quedar definida por el espesor de las bicapas que componen la superred. Solamente aparecerán estos picos cuando la longitud de coherencia estructural de la superred es mayor que la longitud de modulación, por lo que su presencia indica que las muestras mantienen la coherencia estructural a través de la interfase. En la figura 3 aparecen estos picos de superred como satélites que en este caso, están centrados en

torno a las reflexiones del sustrato. Se puede ver como su espaciado disminuye al aumentar la longitud de modulación de la superred, es decir al aumentar el espesor de la capa de LMO (panel a)) o de YBCO (panel b)). La longitud de coherencia estructural de la superred se puede estimar a partir de la anchura a mitad de altura de estos picos. Se ha comprobado que esta cambia aproximadamente entre 300 y 600 Å según aumenta el espesor de las películas de YBCO. La anchura de los picos queda limitada entonces por el espesor total de la superred y por el sistema de detección (rendijas, filtros, ...), pudiendo ser mayor la longitud de coherencia estructural en la escala lateral. El difractograma correspondiente a la muestra con una celda unidad de YBCO y 8 celdas unidad de LMO, situado en la parte superior del panel b) de la figura, presenta reflexiones de superred que cubren prácticamente todo el espectro entre los dos picos del sustrato. Esta muestra presenta una única celda unidad de YBCO, lo que implica que la rugosidad de las interfases debe ser prácticamente nula para así poder observar tantos órdenes de difracción de superred.

Aunque en un apartado posterior se comentarán con más detalle las medidas de difracción realizadas con radiación sincrotrón, a continuación se muestran los difratogramas de ángulo alto realizados en configuración theta-2theta empleando dicha radiación.

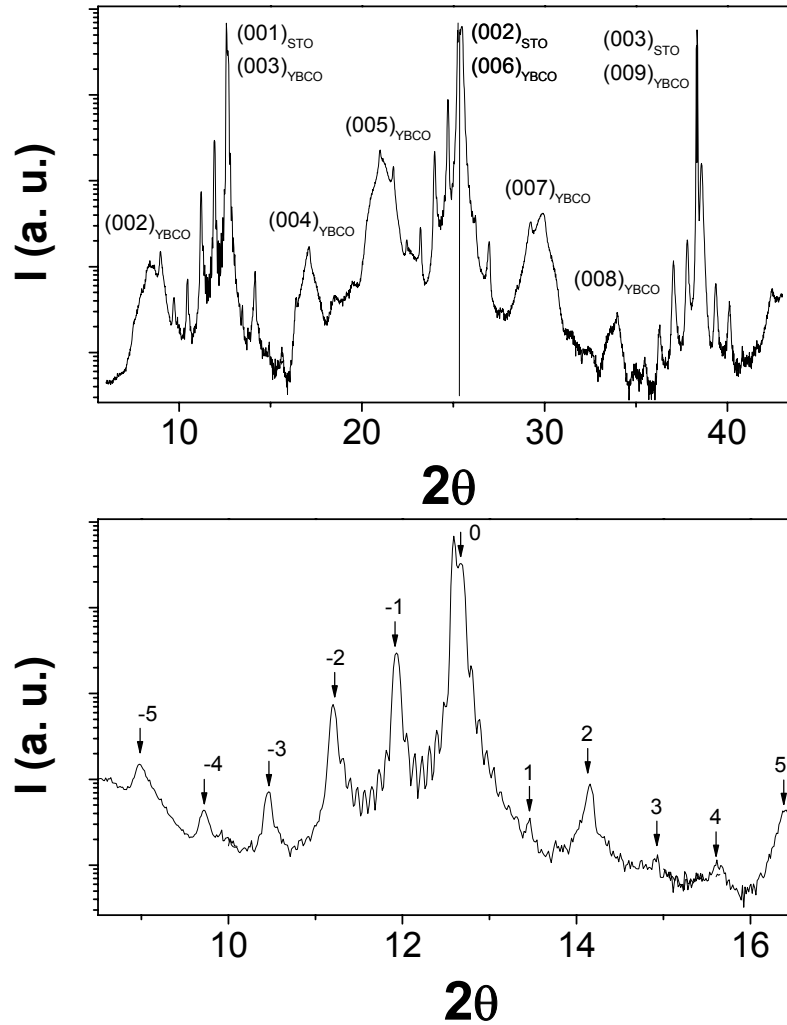


Figura 4: Medidas de difracción de rayos en configuración theta-2theta de la muestra SYL20a, ( $\text{YBCO}_{3\text{ c.u.}} / \text{LMO}_{8\text{ cu}}\text{)}_9$ . La imagen de abajo es un zoom de la de arriba para poder apreciar los picos de espesor finito y los picos de superred de esta muestra.

En la figura 4 y en la figura 5, se muestran los difractogramas de ángulo alto de las muestras SYL20a, ( $\text{YBCO}_{3\text{ c.u.}} / \text{LMO}_{8\text{ cu}}\text{)}_9$ , y SYL24a, ( $\text{YBCO}_{14\text{ c.u.}} / \text{LMO}_{8\text{ cu}}\text{)}_9$ , de la serie LMO8cu. En ambas figuras se pueden observar todas las características descritas en el anterior párrafo, pero estos difractogramas nos permiten resolver picos de difracción que al ser debidos a una modulación muy larga se presentan muy juntos y en los espectros con radiación convencional no se pueden resolver bien por la limitación de la resolución del difractómetro. Además las características de brillo del haz ( $10^{12}$  fotones  $\text{s}^{-1}$ ) nos permiten observar órdenes de difracción de baja intensidad, que en un experimento convencional nos quedarían por debajo del fondo de escala, y la alta energía de la radiación incidente tiene como efecto una compresión del diagrama de difracción permitiéndonos la observación de un mayor número de órdenes de difracción. En el panel superior de la figura 4 se puede apreciar la presencia de



los picos de superred a lo largo de todo el espectro, estos son los más delgados y de gran intensidad. En la ampliación de la figura 4 se pueden observar los picos de espesor finito debidos al espesor total de la muestra como las rápidas oscilaciones que se presentan entre los ordenes de difracción de superred  $n = -2$  y  $n = 1$ . En el zoom de la figura 5 podemos apreciar los picos de superred de la muestra SYL24a, correspondientes a una longitud de modulación de 190 Å, en perfecto acuerdo con el espesor nominal de la muestra.

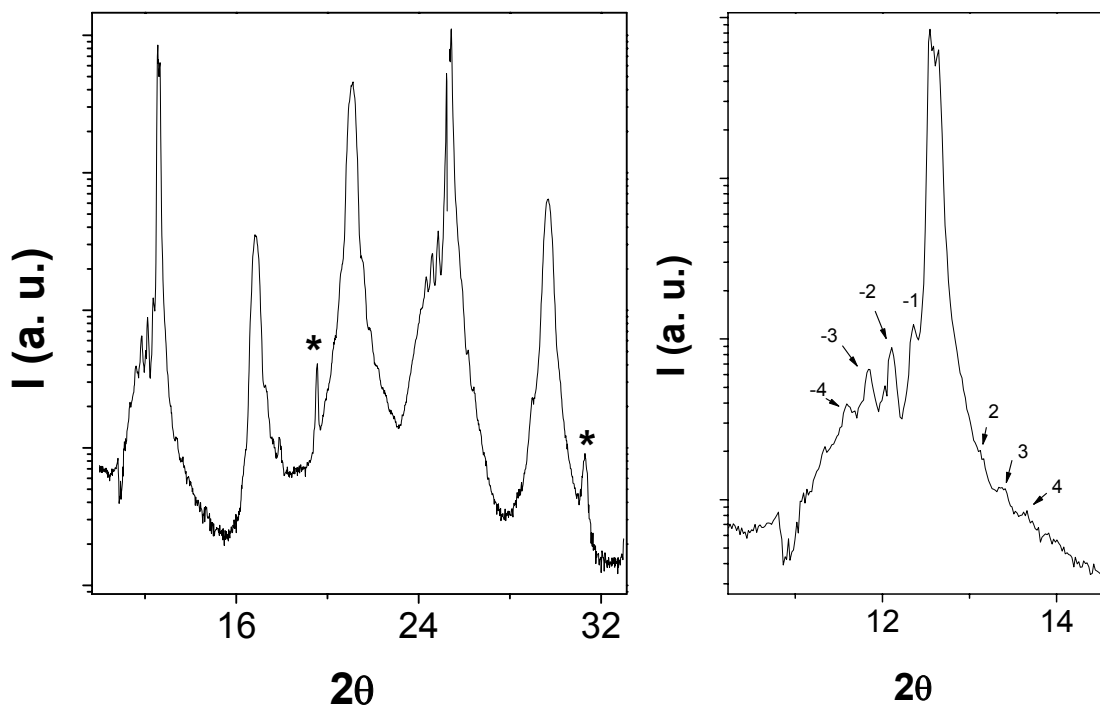


Figura 5: Medidas de difracción de rayos X con radiación sincrotrón y en configuración theta-2theta de la muestra SYL24a, (YBCO<sub>14 c.u.</sub> / LMO<sub>8 c.u.</sub>)<sub>9</sub>. En la imagen de la derecha se ha realizado una ampliación con el fin de apreciar mejor los picos de superred debidos a la modulación artificial de la muestra. Las reflexiones marcadas con (\*) son debidas a la presencia de precipitados CuO.

### Microscopía electrónica de Transmisión-Barrido (STEM) y Espectroscopia de Pérdidas de Energía Electrónicas (EELS)

En la figura 6 se muestran distintas imágenes de contraste de Z de la muestra SYL02a, (YBCO<sub>5 c.u.</sub> / LMO<sub>3 c.u.</sub>)<sub>9</sub>. La imagen de bajos aumentos muestra interfaces planas sobre largas distancias laterales. Al ir disminuyendo la superficie de la muestra analizada, se pueden observar interfaces abruptas con una muy baja densidad de defectos en buen acuerdo con los parámetros obtenidos del refinamiento de las medidas de reflectividad de rayos X. En las imágenes de más aumentos se puede apreciar la coherencia estructural de los dos cristales a lo largo de la interfase.

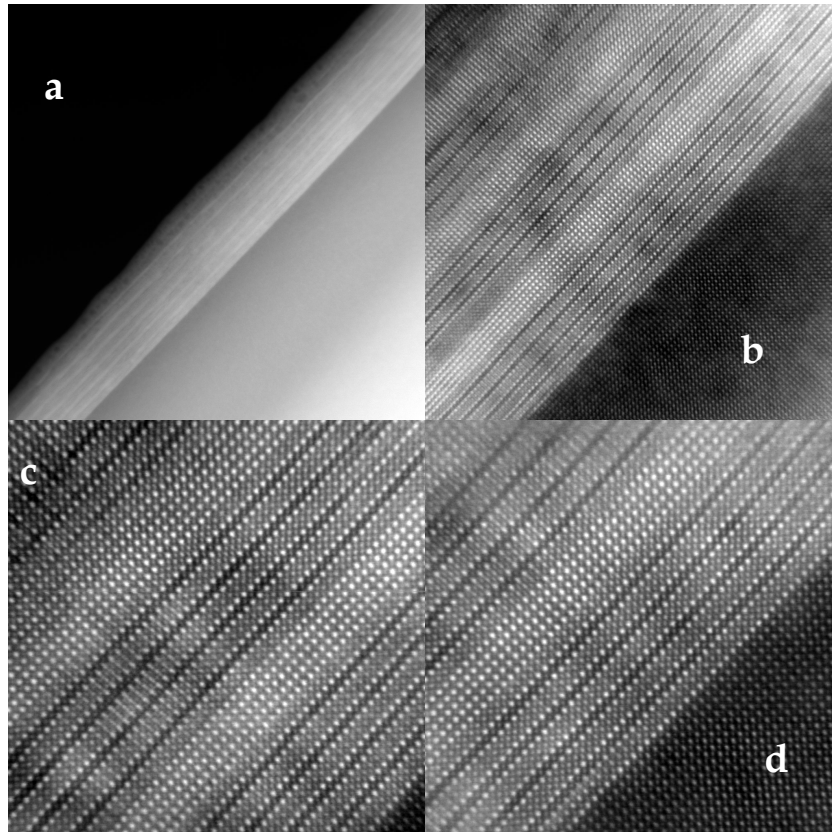


Figura 6: Imágenes de STEM de la muestra SYL02a correspondiente a  $(\text{YBCO}_{5\text{Cu}} / \text{LMO}_{3\text{Cu}})_9$ .

En la figura 7, se pueden observar imágenes de grandes aumentos de las muestras SYL12a (las tres primeras imágenes) y SYL33a (imagen de la esquina inferior izquierda) correspondientes a la composición  $(\text{YBCO}_{5\text{Cu}} / \text{LMO}_{8\text{Cu}})_9$  y  $(\text{YBCO}_{7\text{Cu}} / \text{LMO}_{11\text{Cu}})_9$  respectivamente. Durante la observación de estas muestras se ha encontrado que de nuevo las capas son muy planas y están separadas por interfases abruptas a través de las cuales los cristales mantienen la coherencia estructural. En estas superredes las películas de LMO presentan una estructura libre de defectos, pero de forma cualitativa también se ha encontrado una mayor presencia de defectos en las capas de YBCO, previsiblemente asociados al aumento del espesor de la capa de LMO. En la figura se ilustra, de izquierda a derecha y de arriba abajo, desorden de tipo escalon (líneas amarillas), una dislocación de desajuste en arista (círculo azul), planos de dobles cadenas CuO (flechas rojas) y faltas de apilamiento en la secuencia de crecimiento del YBCO (óvalo verde).

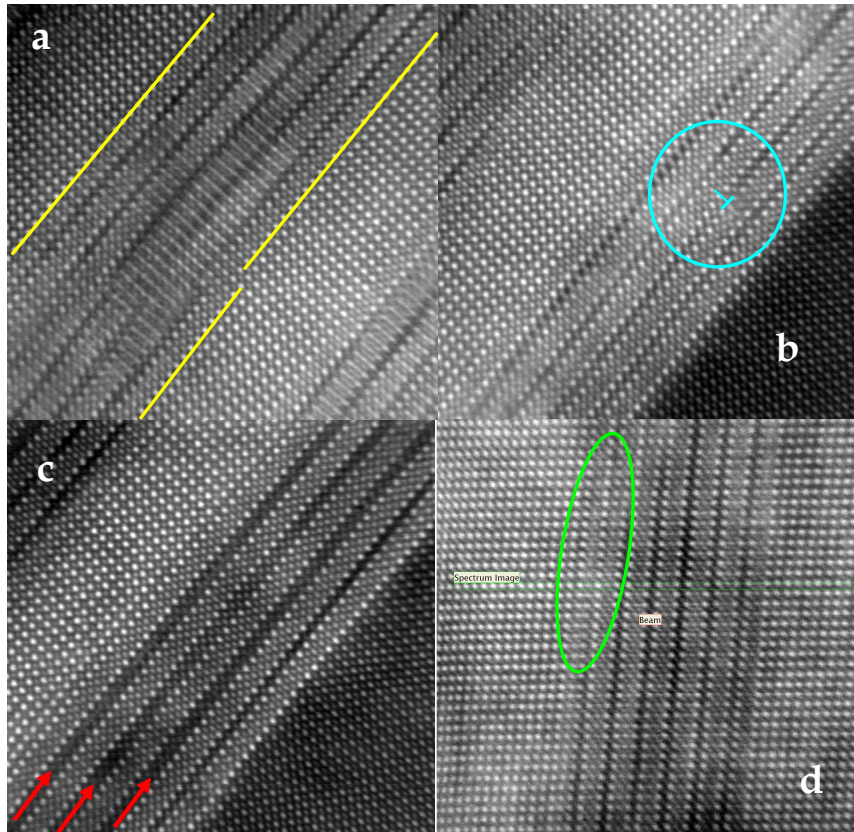


Figura 7: Ilustración de defectos encontrados en las capas de YBCO. Notese que en todos los casos las interfaces son planas y coherentes, y las películas de LMO presentan una estructura libre de defectos. Las imágenes corresponden a las muestras: SYL12a,  $(\text{YBCO}_{5 \text{ c.u.}} / \text{LMO}_{8 \text{ cu}})_9$  (imágenes a, b y c), y SYL33a,  $(\text{YBCO}_{7 \text{ c.u.}} / \text{LMO}_{11 \text{ cu}})_9$  (imagen d).

Para analizar con más detalle la estructura de la interfase de estas muestras, que se ilustra en detalle en la figura 8, se han realizado medidas de EELS en las muestras SYL02a  $((\text{YBCO}_{5 \text{ c.u.}} / \text{LMO}_{3 \text{ cu}})_9)$ , SYL12a  $((\text{YBCO}_{5 \text{ c.u.}} / \text{LMO}_{8 \text{ cu}})_9)$  y SYL33a  $((\text{YBCO}_{7 \text{ c.u.}} / \text{LMO}_{11 \text{ cu}})_9)$ . Como se muestra en las medidas de EELS (figura 9) el mecanismo de crecimiento en estas superredes, al igual que en las superredes YBCO/STO e YBCO/LCMO, impone la pérdida de los planos de cadenas CuO en el YBCO, por lo que la interfase queda definida entre un plano BaO del YBCO y un plano  $\text{MnO}_2$  del LMO. De forma visual en las figuras 6, 7 u 8 podemos observar este mismo suceso. Notar que en las figuras 6, 7 y 8 los planos de cadenas de CuO tienen contraste más oscuro debido a su menor densidad atómica. Es claro que en la interfase falta un plano de cadenas. Esta última imagen es complementaria de las medidas de EELS. La espectroscopía se hace indispensable para poder discernir entre los planos atómicos LaO y BaO del LMO e YBCO respectivamente, pues al Ba y el La presentan un número atómico y un radio iónico muy parecidos por lo que dan lugar a un contraste muy similar en STEM.

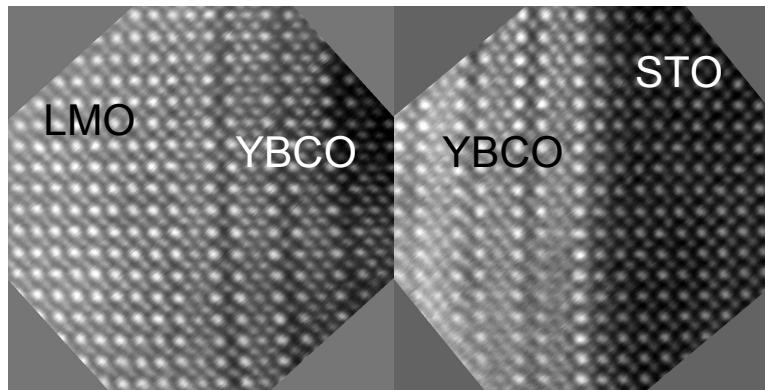


Figura 8: Imagen de contraste Z de la estructura de las interfases YBCO / LMO e YBCO / sustrato (STO) encontradas en el sistema YBCO/LMO. La imagen corresponde a la muestra SYL12a, este tipo de estructura es extrapolable a todas las muestras del estudio.

En la figura 9 se representa la intensidad integrada normalizada de las medidas de EELS de la muestra SYL12a ( $(\text{YBCO}_{5 \text{ c.u.}} / \text{LMO}_{8 \text{ c.u.}})_9$ ), a lo largo de la dirección perpendicular a la interfase. Esta medida se muestran acompañada por la intensidad normalizada del prepico en el borde K del oxígeno (que se discute a continuación), y por las imágenes de la región de la muestra donde se han adquirido los espectros. En las medidas de EELS se pueden observar la modulación de la señal de los átomos de lantano y bario. Se aprecia que la interfase queda delimitada por la modulación de la señal del Ba (plano BaO) en la película de YBCO, mientras que en la película de LMO la señal de lantano no aparece hasta una distancia equivalente a la mitad de una celda unidad. La desaparición de las cadenas en el plano de la interfase es un resultado equivalente al que se ha encontrado en las superredes YBCO/STO estudiado en el capítulo anterior.

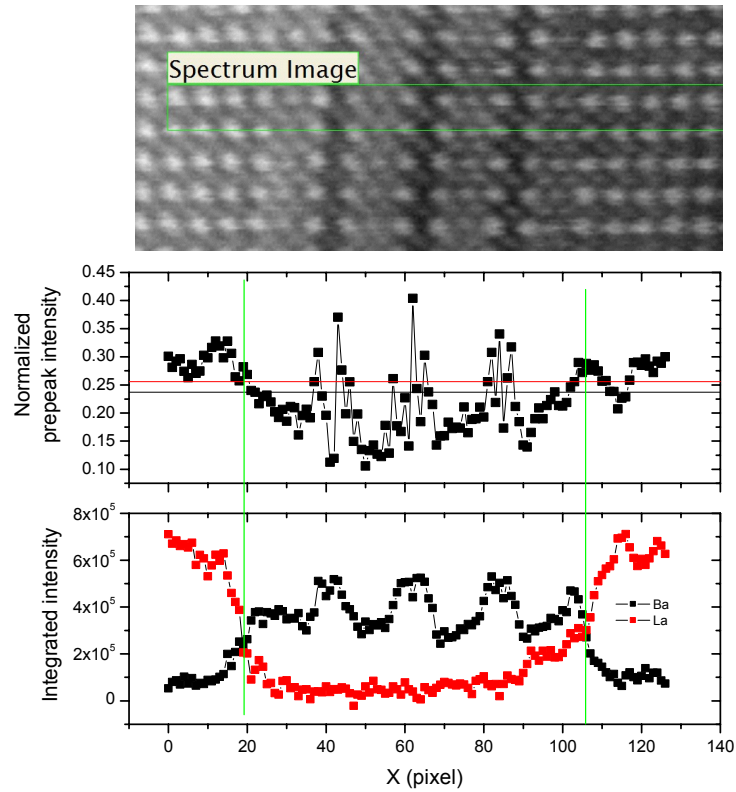


Figura 9: Medidas de EELS de la muestra SYL12a ((YBCO<sub>5 c.u.</sub> / LMO<sub>8 c.u.</sub>)<sub>9</sub>) (panel inferior) tomadas en el borde M del bario (puntos negros) y en el borde L del lantano (puntos rojos). La imagen enseña la zona de la muestra donde se han recogido los espectros. En el panel central se muestra la intensidad del prepico del borde K del oxígeno

Se ha reportado que la intensidad del prepico del borde K del oxígeno escala con la concentración de huecos. Esto es, con el estado de oxidación del catión de transición de cada película. En la tabla 3 se presentan los valores obtenidos para el estado de oxidación del Mn junto con los detalles de cada muestra en la que se ha practicado este análisis.

Muestra	$t_{LMO}$ (c. u.)	$t_{YBCO}$ (c. u.)	Intensidad normalizada del prepico del oxígeno de LMO	Mn $n^+$
<b>syl02a</b>	3	5	0.24093	3.00589
<b>syl12a</b>	8	5	0.27931	3.12124
<b>syl33a</b>	11	7	0.26754	3.08587

Tabla 3: Relación de muestras estudiadas por EELS. Se detallan los espesores de cada constituyente, así como la intensidad normalizada del prepico del oxígeno en la capa LMO y estado de oxidación del manganeso obtenido a partir de dicho valor.

Se puede observar que en las muestras con ocho y once celdas unidad de LMO hay una cantidad apreciable de Mn<sup>4+</sup>. Puesto que:

$$(1-x) Mn^{3+} + x Mn^{4+} = 3.1; x = 0.1$$

Un 10 % de los manganesos es 4+. Lo que puede justificar la aparición de ferromagnetismo en las muestras.

### Difracción de Rayos X fuera del plano. Mapas del espacio recíproco

Con las medidas de rayos X fuera del plano podemos obtener información de la cristalografía de las superredes en el plano perpendicular a la dirección de crecimiento y por lo tanto conocer si las muestras están tensadas epitaxialmente o por el contrario si alguno de los constituyentes de la estructura ha sufrido algún proceso de relajación. Para ello se ha realizado un completo estudio de las muestras syl20a ( $\text{YBCO}_{3 \text{ c.u}} / \text{LMO}_{8 \text{ cu}})_9$ , y SYL24a, ( $\text{YBCO}_{14 \text{ c.u}} / \text{LMO}_{8 \text{ cu}})_9$ , mediante mapas del espacio recíproco y espectros de difracción theta-2theta en distintos puntos de la red recíproca. Los experimentos fueron llevados a cabo en la línea BM25 del anillo de sincrotrón del ESRF, con un difractómetro de seis círculos en geometría vertical. La energía de la radiación incidente se mantuvo en 15 keV, que equivale a una longitud de onda  $\lambda = 0.855 \text{ \AA}$ . El difractómetro de seis círculos, presenta 6 grados de libertad que nos permiten rotar el cristal posibilitando cambiar la orientación del cristal e incluir distintos puntos de la red recíproca dentro de la esfera de Ewald. A lo largo de este apartado se ha empleado una notación referida a las unidades de la red recíproca del STO, pues con el sustrato es con lo que definimos y alineamos la matriz de orientación del cristal.

Una de las ventajas principales que presenta el empleo de este tipo de medidas es que podemos estudiar de forma individual los distintos materiales que forman la superred, siempre y cuando posean reflexiones de Bragg sólo permitidas para ellos. Así, en torno a reflexiones semienteras (múltiplos impares de 0.5) vamos a encontrar picos que sólo incluyan reflexiones de la superestructura de la manganita. La celda triple del YBCO también nos permite estudiarlo individualmente en torno a las reflexiones con índices de Miller múltiplos de 1/3 en este caso.

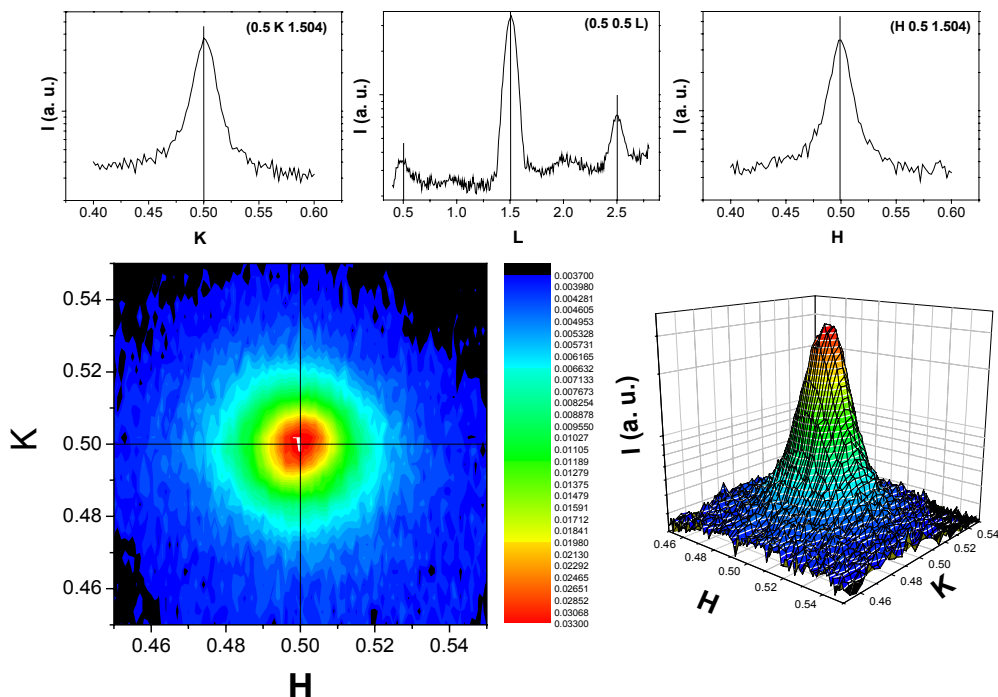


Figura 10: Difracción de rayos X fuera del plano de la muestra syl20a ((YBCO<sub>3 c.u</sub> / LMO<sub>8 cu</sub>)<sub>9</sub>). En los 3 paneles de la parte superior de la imagen se muestran barridos, en las tres direcciones del espacio recíproco, entorno a la posición de Bragg del LMO (0.5 0.5 1.5). Las figuras de abajo corresponden al mapa del espacio recíproco en el plano entorno a esa misma reflexión.

En la figura 10 se muestran los espectros y el mapa de espacio recíproco recogidos en torno a la reflexión (0.5 0.5 1.5) correspondiente al LMO de la muestra syl20a ((YBCO<sub>3 c.u</sub> / LMO<sub>8 cu</sub>)<sub>9</sub>). Se puede comprobar como existe un perfecto grado de ajuste con los parámetros de red del sustrato. Este mismo resultado se obtiene al estudiar las películas de YBCO, en torno a la reflexión (1 0 0.674), aunque la distorsión tetragonal de la celda en el plano hace que en la dirección H, el máximo de difracción presente una ligera desviación respecto del parámetro de red del sustrato (ver figura 11).

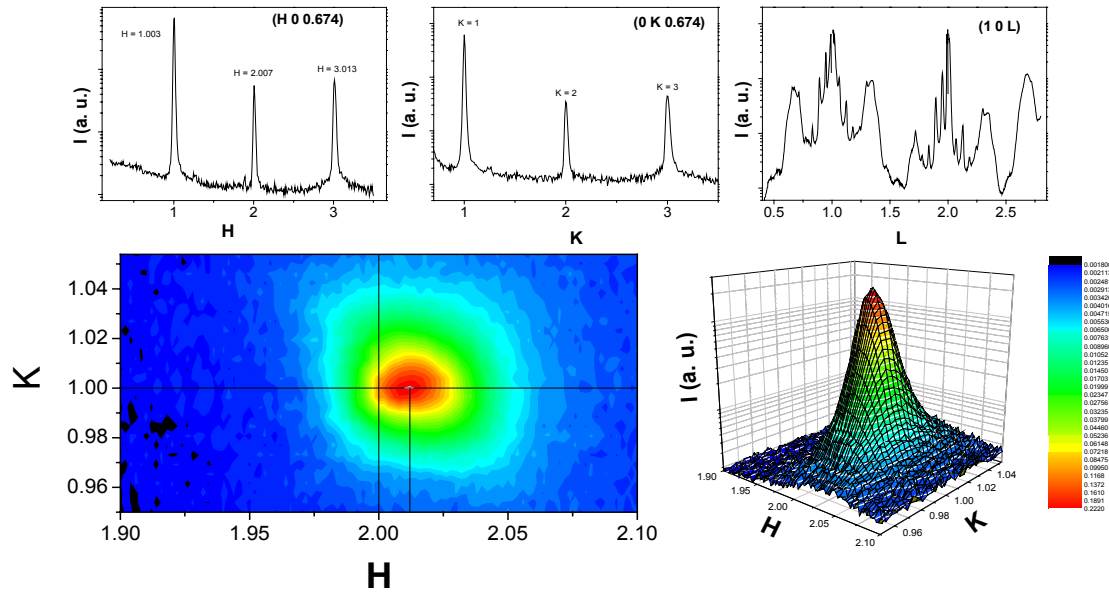


Figura 11: Difracción de rayos X fuera del plano de la muestra syl20a ( $YBCO_{3 \text{ c.u.}} / LMO_{8 \text{ cu}})_9$ ). En los 3 paneles de la parte superior de la imagen se muestran barridos, en las tres direcciones del espacio recíproco, entorno a la posición de Bragg del YBCO (1 0 0.674). Las figuras de abajo corresponden al mapa del espacio recíproco en el plano entorno a esa misma reflexión.

Los resultados obtenidos para la muestra syl24a de composición nominal ( $YBCO_{14 \text{ c.u.}} / LMO_{8 \text{ cu}})_9$ , revelan que esta muestra está completamente relajada. Esto se puede observar claramente en el mapa del espacio recíproco entorno a la posición (2 1 2.67) del YBCO (figura 12). En esta figura vemos dos máximos de difracción que se corresponden con la aparición de dos parámetros de red distintos en cada una de las direcciones del plano y que dan cuenta de la estructura relajada, y por lo tanto tetragonal, del YBCO. Esta estructura se transmite a la manganita que crece encima del YBCO con una distorsión muy similar (ver tabla 4).

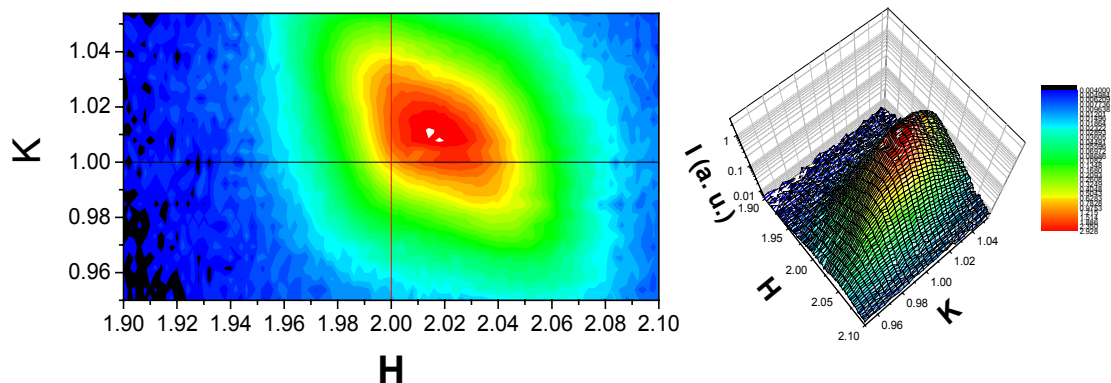


Figura 12: Difracción de rayos X fuera del plano de la muestra syl24a ( $YBCO_{14 \text{ c.u.}} / LMO_{8 \text{ cu}})_9$ ). Mapa del espacio recíproco en el plano entorno a la posición de Bragg del YBCO (2 1 2.67).

En la tabla 4 se reflejan todos los parámetros de red obtenidos mediante este estudio.



Es importante aclarar que respecto al parámetro de red  $b_1)_{\text{YBCO}}$  de la muestra syl24a ((YBCO<sub>14 c.u.</sub> / LMO<sub>8 cu</sub>)<sub>9</sub>) en realidad se observan dos picos, al igual que el  $a)_{\text{YBCO}}$ . Esto se puede ver en la malla de la figura 12. En la tabla se ha marcado el valor promedio, pues en la dirección K no se han podido resolver las dos distancias.

	syl20a	syl24a
$t_{\text{LMO}}$ (c. u.)	8	8
$t_{\text{YBCO}}$ (c. u.)	3	14
$a_1)_{\text{LMO}}$	3.905	3.887
$b_1)_{\text{LMO}}$	3.905	3.873
$c)_{\text{LMO}}$	3.905	3.839
$a_1)_{\text{YBCO}}$	3.888	3.89
$a_2)_{\text{YBCO}}$		3.84
$b_1)_{\text{YBCO}}$	3.905	3.87
$c)_{\text{YBCO}}$	11.587	11.678

Tabla 4: Espesores nominales y parámetros de red en las tres direcciones espaciales calculados a partir de las medidas de difracción de rayos x con radiación sincrotrón.

En la tabla 4, se observa que los parámetros estructurales de las dos muestras de este estudio son muy diferentes. Por un lado, la muestra syl20a ((YBCO<sub>3 c.u.</sub> / LMO<sub>8 cu</sub>)<sub>9</sub>) presenta en toda la superred los parámetros de red en el plano del sustrato, tanto en las capas de LMO como en las capas de YBCO. Los parámetros de red (a, b y c) de las capas de manganita correspondientes a la muestra syl20a son idénticos a los encontrados en una fase cúbica del LMO reportada con anterioridad [30]. Esta es una fase ferromagnética con una  $T_C = 125$  K y una deficiencia catiónica del 5 %, por lo que presenta un contenido de  $\text{Mn}^{4+}$  del 30%. Por el contrario, la muestra syl24a ((YBCO<sub>14 c.u.</sub> / LMO<sub>8 cu</sub>)<sub>9</sub>) presenta películas de YBCO relajadas, con parámetros de red muy parecidos a los YBCO de volumen. Debido a esto presenta una distorsión en el plano que parece ser transmite a las películas de LMO. Estas presentan una estructura ortorrómbica con diferentes parámetros de red en las tres direcciones espaciales.

4. II. b. *Propiedades de transporte y magnéticas de superredes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 / \text{LaMnO}_3$*

Depresión de la  $T_C$  en las películas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

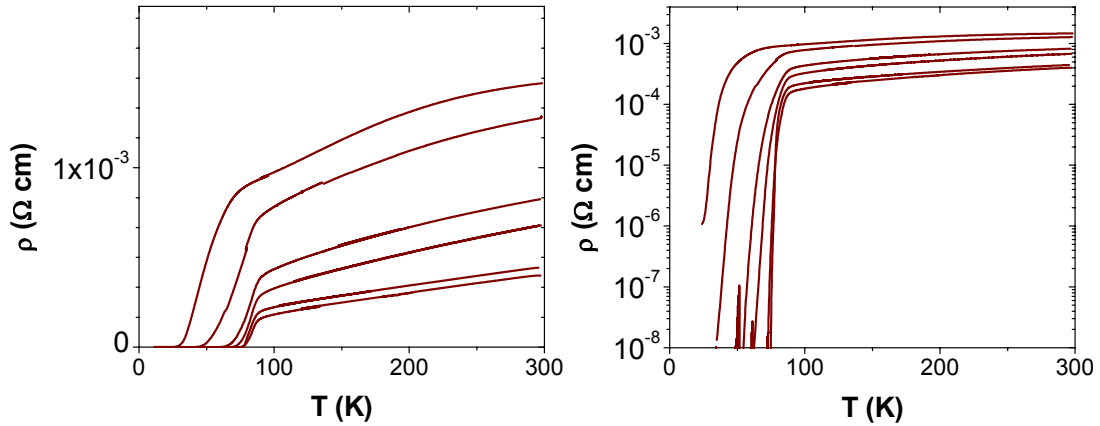


Figura 13: Curvas RT de diferentes muestras de la serie YBCO5cu. Tanto en la representación logarítmica como en la representación lineal se muestran los datos de muestras con espesor de LMO de 2, 1, 3, 4, 5 y 8 celdas unidad (de abajo arriba en la figura).

Con el fin de estudiar las propiedades superconductoras de las películas de YBCO del sistema YBCO / LMO se han realizado medidas de resistividad en función de la temperatura utilizando el método de Van der Pauw. En la figura 13 se pueden observar estas medidas para la serie de muestras YBCO5cu. Se presentan los resultados tanto en escala logarítmica como en escala lineal con el fin de poder apreciar los detalles del estado normal del superconductor así como los detalles de la transición superconductor. Todas las muestras presentan transiciones superconductoras. La resistividad del estado normal disminuye al descender la temperatura hasta un onset a partir del cual la muestra transita al estado superconductor de resistencia nula. Las muestras que aparecen en la figura corresponden a espesor constante de YBCO y variable de LMO de 2, 1, 3, 4, 5 y 8 celdas unidad según aumenta la resistividad a temperatura ambiente. Al aumentar el espesor de LMO se puede apreciar un descenso en la  $T_C$  y un aumento en la anchura de la transición. Nótese, en la representación lineal, que las muestras con un espesor de LMO mayor a 4 celdas unidad, presentan una pérdida de linealidad en el estado normal del superconductor, tendiendo a curvas RT con forma de S, características de sistemas con un dopado de huecos inferior al óptimo.

En la figura 14 se pueden observar las curvas RT de la serie LMO8cu con espesor de LMO fijo en ocho celdas unidad y espesor de YBCO variable. Los datos que se presentan en la representación logarítmica, corresponden con espesores de YBCO de 1, 2, 3, 4, 5, 9, y 16 celdas unidad según disminuye la resistividad a temperatura ambiente. En la escala lineal se han suprimido las curvas de 1 y 2 celdas unidad de YBCO. En la figura 14 se observa que las muestras con 1 y 2 celdas unidad de YBCO son aislantes, y las muestras con 3 y 4 celdas unidad de YBCO aunque presentan una transición superconductor no llegan a alcanzar un estado de resistencia nula. Se observa claramente, que en el estado normal del superconductor las curvas presentan la forma de S característica de cupratos infradopados y una fuerte depresión de la  $T_C$  al disminuir el espesor de YBCO.

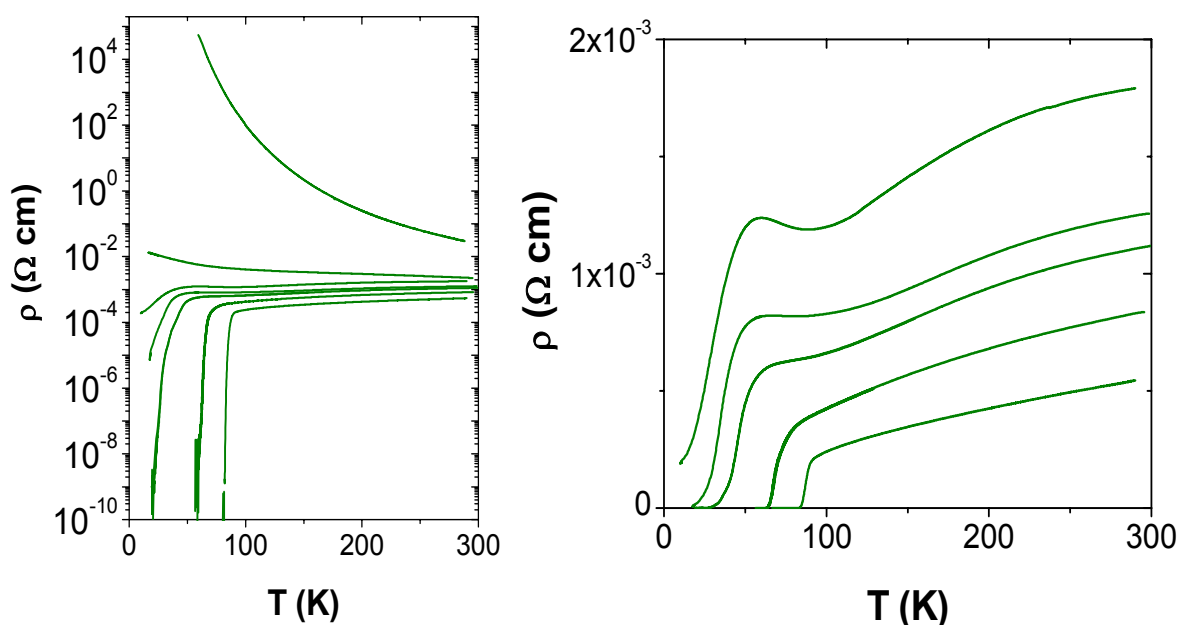


Figura 14: Medidas de resistividad en función de la temperatura de las muestras con espesores de YBCO de 1, 2, 3, 4, 5, 9 y 16 celdas unidad pertenecientes a la serie LMO8cu. En la representación lineal se han eliminado las muestras de 1 y 2 celdas unidad.

Con el fin de evaluar la depresión de la temperatura de transición superconductor que se ha observado en las curvas RT, en la figura 15 se ha representado la  $T_C$  de las muestras de la serie YBCO5cu en función del espesor de la capa LMO, panel de la izquierda, y la  $T_C$  de las muestras de la serie LMO8cu en función del espesor de las películas de YBCO, panel de la derecha. La temperatura de transición superconductor se ha obtenido, a partir de la representación lineal de las curvas RT, como el valor de temperatura donde la máxima pendiente de la transición superconductor intersecta con el valor de resistividad 0. A modo de referencia, en las dos figuras se ha incluido

los datos de las series YBCO5cu (YBCO constante en 5 celdas unidad y STO variable entre 1 y 22 celas unidad) y STO6cu (STO constante en 6 celdas unidad e YBCO variable entre 2 y 12 celdas unidad), del sistema YBCO / STO presentados en el anterior capítulo. Como se observa en el panel a) de la figura 15, se ha encontrado que para la serie YBCO5cu, del sistema YBCO / LMO, la  $T_C$  se deprime de forma drástica a partir de un espesor de LMO de 4 celdas unidad, disminuyendo algo más de 50 K. En el panel b) se observa que en la serie LMO8cu la  $T_C$  alcanza el valor de saturación de las superredes YBCO / STO, para espesores de YBCO superiores a 14 celdas unidad, aumentando de forma progresiva la depresión de la  $T_C$  al reducir el espesor de superconductor. Nótese que la depresión de la temperatura de transición superconductor observada en el sistema YBCO / LMO, parece estar correlacionada con la pérdida de linealidad de la parte correspondiente al estado normal del superconductor de las curvas RT.

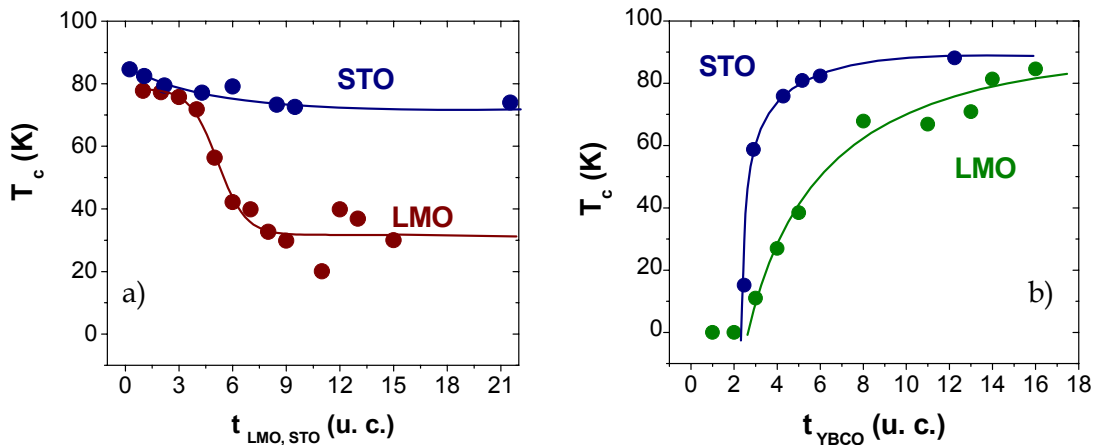


Figura 15. (a): Cambio de la temperatura de transición superconductor con el espesor de la capa de LMO en las muestras de la serie YBCO5cu (puntos rojos). Para poder comparar la depresión de la  $T_C$  se ha representado también la serie del sistema YBCO / STO (puntos azules) con el mismo espesor de YBCO (5 celdas unidad). (b): Evolución de la  $T_C$  con el espesor de YBCO en las muestras con espesor de LMO constante en 8 celdas unidad, serie LMO8cu (puntos verdes). A modo de referencia, estos datos se han representado junto a los datos de la serie STO6cu del sistema YBCO / STO (puntos azules) que presentan un similar tamaño de espaciador (STO 6 celdas unidad).

Hay que hacer notar que tanto para espesores pequeños de LMO (figura 15 a)) como para espesores grandes de YBCO (figura 15 b)), con el mismo espesor de espaciador, se alcanzan los valores de  $T_C$  obtenidos en muestras del sistema YBCO / STO. Como se ha establecido en el anterior capítulo la única influencia que el STO ejerce en las propiedades superconductoras del YBCO esta relacionada con el desorden en la interfase entre los dos materiales y con la reducción del tamaño del superconductor. Por lo tanto la depresión de la  $T_C$  que se observa en la figura 15, tiene que estar

relacionada con otro mecanismo diferente o adicional al que produce la disminución de la temperatura de transición superconductor en el sistema YBCO / STO. Se espera que los mecanismos de tipo estructural que daban lugar a la depresión de la  $T_C$  del YBCO en el sistema YBCO / STO, permanezcan aquí debido a lo similar de la estructura y de los parámetros de red de LMO y STO.

En el panel de la izquierda de la figura 16 se puede observar el cambio de la  $T_C$  de las series LMO1cu, LMO3cu y LMO8cu en función del número de celdas unidad de la película de YBCO. En la figura se observa que las superredes de las series LMO1cu y LMO3cu, presentan una evolución de la  $T_C$  con el contenido de YBCO muy similar al de las superredes YBCO / STO. Como en éstas, sólo existe depresión de la superconductividad cuando el espesor de YBCO es inferior a 6 celdas unidad. En el panel de la derecha de la figura 16, se puede observar esta misma representación para las series YBCO3cu, YBCO5cu, YBCO7cu e YBCO9cu esta vez en función del espesor de LMO. La depresión de la superconductividad parece tener una escala de espesor de LMO que aumenta al aumentar el tamaño del superconductor. De nuevo la disminución de la temperatura de transición superconductor coincide con la aparición de la forma de S del estado normal del superconductor en las curvas RT.

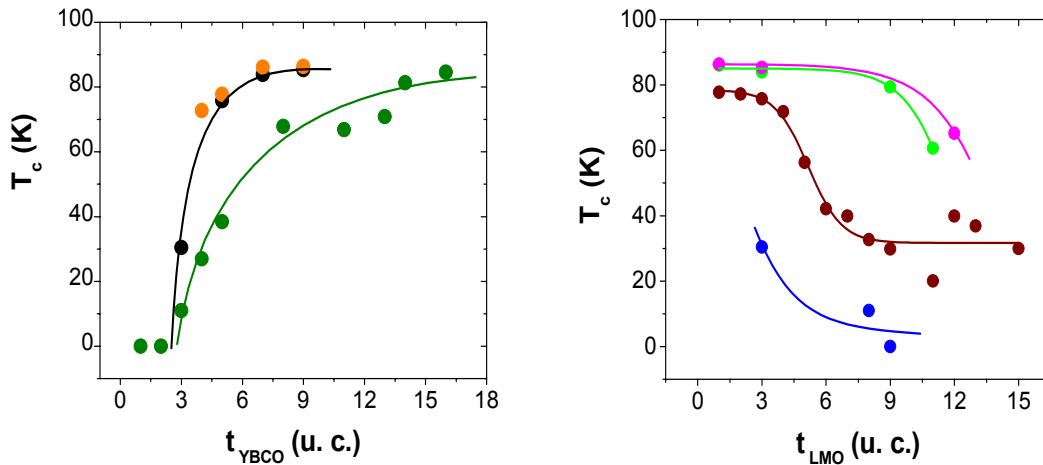


Figura 16: Cambio de la  $T_C$  de todas las muestras de este estudio. Los datos se agrupan en series y se representan en función del espesor del material que cambia. Puntos naranjas: LMO1cu, puntos negros: LMO3cu, puntos verdes: LMO8cu, puntos azules: YBCO3cu, puntos marrones: YBCO5cu, puntos verdes: YBCO7cu y puntos magenta: YBCO9cu.

A la vista de los resultados de la caracterización eléctrica de este sistema, se puede concluir que en las superredes YBCO / LMO existe un mecanismo de depresión de la temperatura de transición superconductor, adicional al encontrado en las superredes YBCO / STO, debido al cual la  $T_C$  disminuye drásticamente y que

avanzamos, puede estar relacionado con la aparición de ferromagnetismo en la capa de LMO o modificaciones en su dopado.

### Ferromagnetismo inducido en $\text{LaMnO}_3$

Como se ha comentado en la introducción la manganita de lantano es un compuesto antiferromagnético que presenta una temperatura de Neel en torno a 144 K. Esta temperatura queda bien por encima, al menos 54 K, de la  $T_C$  del superconductor. Es por esto, que para acceder experimentalmente a los posibles cambios y a las propiedades físicas de las películas de LMO, y ver si en estas también hay un posible efecto de dopado, se ha recurrido a medidas de imanación de las superredes YBCO / LMO con un magnetómetro SQUID.

El estudio de las propiedades magnéticas del sistema YBCO / LMO se ha llevado a cabo mediante medidas de imanación frente a temperatura en condiciones de enfriamiento en campo aplicado (field cool FC) y en campo cero (zero field cool ZFC), y bajo la acción de distintos campos magnéticos, 100 Oe y 1000 Oe. También se han realizado medidas de ciclos de histéresis a 5 K y en el onset de la temperatura de transición superconductor. En la tabla 5 se encuentra detallado para cada muestra los resultados más importantes de este estudio.

Muestra	$t_{\text{LMO}}$ (c. u.)	$t_{\text{YBCO}}$ (c. u.)	$(MT)_{\text{TFM}}$	$(MT)_{\text{TSC}}$	$M_{1000 \text{ oe}, 0 \text{ K}}$ ( $\text{emu cm}^{-3}$ )	RT) forma del estado normal
syl10a	1	5		x	0	convencional
syl02a	3	5		x	10	convencional
syl01a	6	5	x		30	S
syl04a	9	5	x		64	S
syl03a	12	5	x		74.5	S
syl16a	15	5	x		80	S
syl31a	3	7		x	12	convencional
syl33a	11	7	x		8	S
syl39a	12	12		x	17	convencional
syl26a	8	1	x		90	aislante
syl20a	8	3	x		62	S
syl21a	8	8		x	19	convencional
syl24a	8	14		x	20	convencional

Tabla 5: Detalle de las muestras estudiadas con magnetometría SQUID. En la columna  $(MT)_{\text{TFM}}$  se señalan las muestras que presentan una transición magnética en la  $M(T)$  y en la columna  $(MT)_{\text{TSC}}$  las muestras que presentan una transición superconductor. Se muestra también la imanación de saturación y se señalan los casos en los que la resistividad del estado normal tiene forma de S que sugiere infradopado del YBCO.

Todas las muestras de este estudio de pueden clasificar en dos grandes grupos en función de los resultados obtenidos. Mientras que en un grupo de muestras se ha encontrado que el LMO es no magnético y las medidas magnéticas sólo detectan la transición superconductor, se ha encontrado que otro grupo de muestras presentan una clara transición ferromagnética con ciclos de histéresis ferromagnéticos bien definidos tanto por encima como por debajo de la transición superconductor. Un ejemplo de este comportamiento se muestra en el panel a) de la figura 17. Los datos que aquí se representan corresponden a la muestra syl16a ((YBCO<sub>5 c. u.</sub> / LMO<sub>15 c. u.</sub>)<sub>9</sub>) y en la figura se pueden observar las curvas M(T) bajo condiciones de field cool y zero field cool (símbolos abiertos y cerrados respectivamente) a 100 Oe y 1000 Oe (símbolos negros y rojos). Se representa la imanación normalizada al volumen de LMO y se observan las típicas transiciones ferromagnéticas con temperatura de Curie,  $T_C$ , de 126 K. Las diferentes formas de las curvas M(T) son debidas a que la muestra no presenta saturación para los campos magnéticos a los que están realizadas las medidas. Este hecho se puede observar en el inset de esta misma figura, donde se han representado los ciclos de histéresis de esta muestra a 5 K (puntos negros) y a 66 K (puntos rojos). Como se observa en la figura 17 a), la muestra presenta el típico comportamiento ferromagnético.

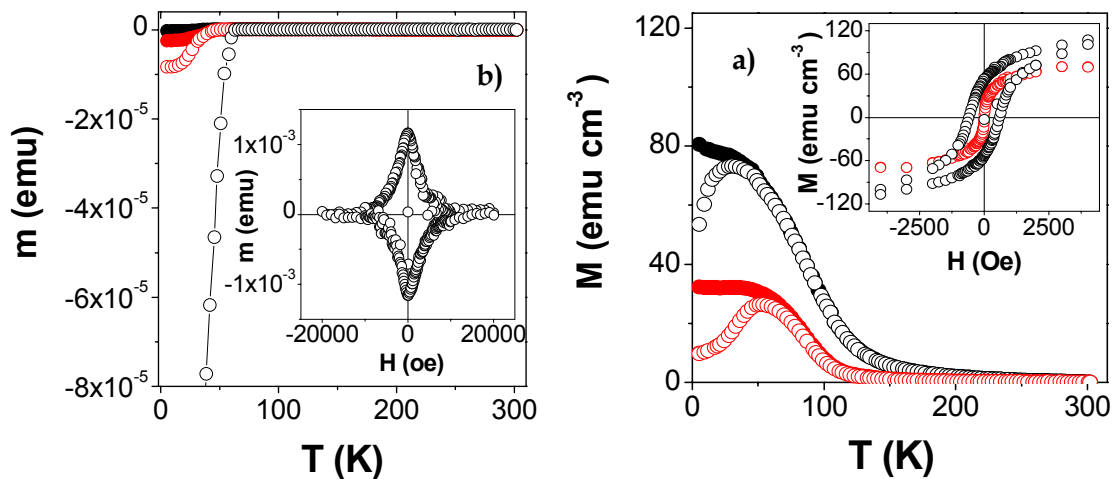


Figura 17. Panel de la izquierda: Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura de la muestra syl02a. Panel de la derecha: Variación de la imanación de la capa de LMO con la temperatura (en el texto se detalla la simbología). En los insets de ambas figuras se encuentran los ciclos de histéresis a 5 K (puntos negros) y 66 K (puntos rojos).

En el panel de la izquierda de la figura 17 se pueden ver los resultados obtenidos para una muestra representativa del otro comportamiento magnético que se ha encontrado en este sistema. Los datos corresponden a la muestra syl02a ((YBCO<sub>5 c. u.</sub> / LMO<sub>3 c. u.</sub>)<sub>9</sub>)

y se corresponden al mismo conjunto de medidas que se ha presentado en el párrafo precedente. Para su representación se ha usado la misma simbología. Las curvas  $M(T)$  muestran ahora transiciones superconductoras típicas donde la susceptibilidad magnética desciende bruscamente hasta valores negativos, al producirse una transición a un estado diamagnético. Las distintas  $M(T)$  presentan distintas formas debido a la influencia de la historia de enfriamiento y del campo magnético aplicado sobre el estado superconductor debido a efectos de anclaje de los vortices. En el inset de la figura 17 b) se muestra el ciclo de histéresis a 5 K de esta muestra. La forma de este ciclo es la que típicamente se encuentra en un material superconductor.

En la figura 18 se han representado las curvas de imanación normalizada al volumen de LMO en función de la temperatura, de las muestras con espesores de LMO de 3, 6, 9, 12 y 15 celdas unidad de la serie YBCO5cu (de abajo arriba en la figura). En esta figura se hace evidente que para un espesor dado de YBCO, el aumento de espesor de la capa de LMO tiene por efecto un aumento de la imanación, existiendo un onset para el ferromagnetismo para espesores de LMO mayores de 6 celdas unidad. Como se muestra en el inset de esta figura, no parece existir ningún cambio en la temperatura de Curie para las muestras de esta serie, resultado extrapolable al conjunto completo de muestras.

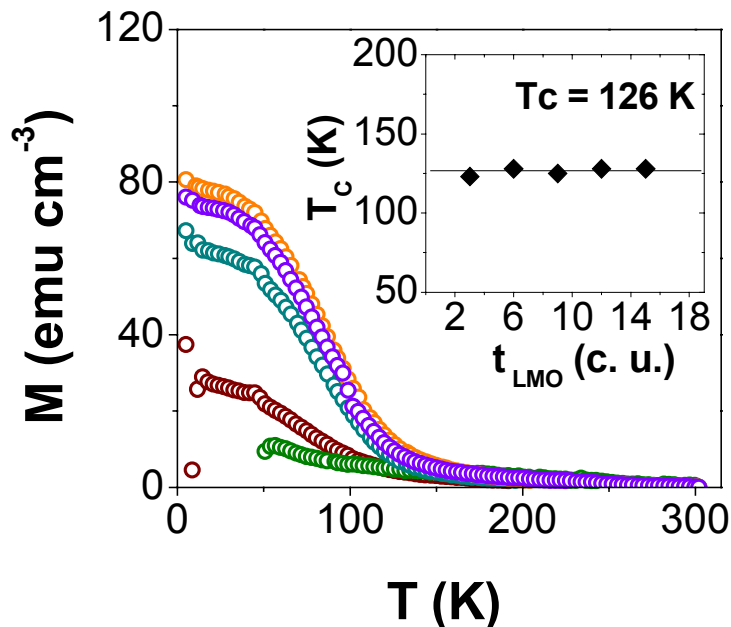


Figura 18: Curvas de magnetización de la serie YBCO5cu, de arriba abajo el espesor de LMO cambia de 15 a 3 celdas unidad. En el inset se representa la variación de la temperatura de Curie de estas muestras.



Interacción ferromagnetismo-superconductividad. Modificación del dopado: Transferencia de carga.

En la figura 19 se ha representado la depresión de la  $T_c$  y la imanación obtenida a partir de las curvas  $M(T)$  enfriadas con un campo de 1000 Oe: en el panel de la izquierda, (a), se presentan los resultados experimentales de la serie con YBCO constante en 5 celdas unidad, YBCO5cu, en función del espesor LMO y en el panel de la derecha, (b), los de la serie con 8 celdas unidad de LMO, LMO8cu, en función del espesor de YBCO. A la vista de esta figura, se observa que la depresión de la temperatura de transición superconductor en las películas de YBCO y el ferromagnetismo inducido en las capas de LMO, pudieran compartir una misma escala de longitud.

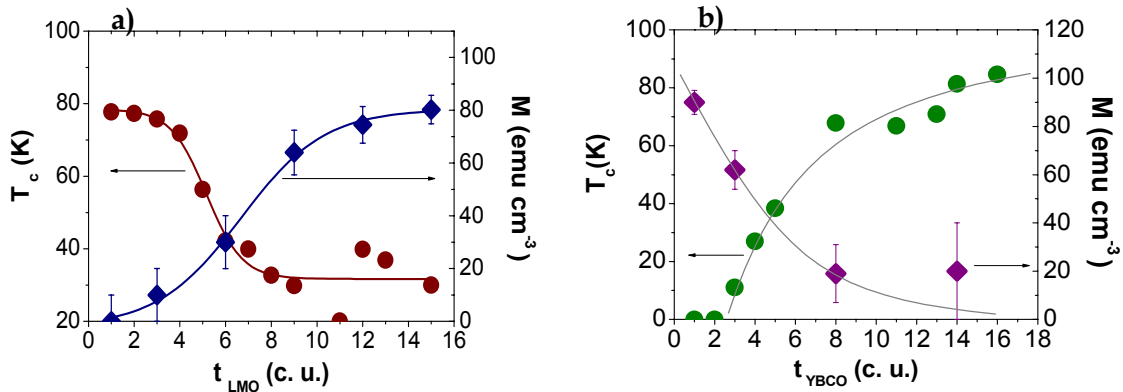


Figura 19: Variación de la  $T_c$  y de la magnetización a 0 K de las series YBCO5cu (izquierda) y LMO8cu (derecha). La magnetización se ha obtenido de las curvas MT enfriadas con 1000 Oe.

Con los datos experimentales que hemos mostrado queda claro que la depresión de la temperatura de transición superconductor que hemos observado en las películas de YBCO, presenta algún ingrediente adicional con respecto al sistema YBCO / STO. Proponemos dos mecanismos distintos, que se pueden estar dando en paralelo y que dan cuenta de este suceso. Puesto que en todas las muestras donde la  $T_c$  se encuentra deprimida las capas de LMO presentan ferromagnetismo, el primero de ellos tendría en cuenta la interacción entre ferromagnetismo y superconductividad y radica en el carácter antagónico de los dos órdenes [25, 9, 27, 10, 15, 16]. En el ferromagnetismo los espines del material aparecen alineados de forma paralela, mientras que en el superconductor los pares de Cooper tienen los espines alineados antiparalelamente. En la interfase entre un ferromagnético y un superconductor se produce una interacción (competición) entre ambos órdenes que da lugar, generalmente a una modificación de

las propiedades superconductoras en una cierta escala de longitud. Si la interacción se produce por efecto de proximidad [25], la escala relevante es la longitud de coherencia y si por el contrario el mecanismo de competición es la difusión de espines la escala es la longitud de difusión de espin [16]. En nuestro caso, debido a la alta polarización de espin del ferromagnetismo de la familia de las manganitas [31] y de los reducidos valores de la longitud de coherencia (1-3 Å) de la superconductividad, parece razonable que el mecanismo sea la difusión de spines. A priori la depresión que se observa en la  $T_C$  de este sistema pudiera conducir a pensar en un escenario de interacción entre ferromagnetismo y superconductividad. Adicionalmente, el hecho de que exista un cambio en el estado normal del superconductor podría indicar una modificación del dopado. Hemos visto que todas las muestras ferromagnéticas de este estudio las curvas  $R(T)$  presentan forma de "S", mientras que el resto de muestras presentaban un comportamiento convencional. Ya que la interacción entre ferromagnetismo y superconductividad, sólo afecta al estado superconductor del YBCO sin tener, en principio, efecto alguno sobre el estado normal, la observación de un efecto en el estado normal podría ser indicativo de un mecanismo adicional. En la figura 20 se ha representado, en función del espesor de LMO, el cambio de la resistividad a 100 K de las muestras de la serie YBCO5cu relativo al valor observado a la misma temperatura en la resistividad de las muestras de la serie YBCO5cu del sistema YBCO / STO, que nos ha servido de referencia a lo largo del capítulo (las dos series presentan un espesor constante de YBCO de cinco celdas unidad). Los datos originales se pueden observar en el inset de esta misma figura. La resistividad a 100 K nada tiene que ver con la superconductividad y sin embargo en el cambio relativo de ésta, vemos un cambio tipo escalón muy similar al encontrado para la  $T_C$  y para la magnetización. La resistividad del estado normal del superconductor parece que cambia en una escala de longitud de LMO muy similar a la escala de longitud con la que cambia el magnetismo. Esto sugiere que se está produciendo un cambio en el dopado del YBCO, y de hecho la forma de S de las curvas  $R(T)$  del estado normal para estas muestras lo confirma. Nótese que aunque la variable es el espesor de LMO, la corriente va básicamente por la capa de YBCO.

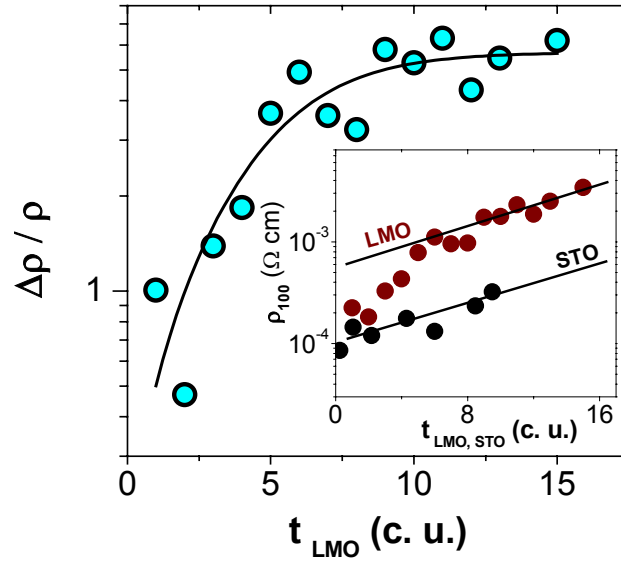


Figura 20: Cambio de la resistividad a 100 K de la serie YBCO5cu relativo al valor observado a la misma temperatura en la serie del sistema YBCO / STO, con el mismo espesor de YBCO. En el inset se pueden observar los dos sets de datos por separado.

A la hora de establecer el origen del ferromagnetismo en las capas de LMO tenemos que tener en cuenta dos aspectos relevantes que se han evidenciado a lo largo de la investigación. El primero de ellos está directamente relacionado con el infradopado que acabamos de observar en las películas de YBCO e implica un mecanismo de transferencia de carga a través de la interfase de los dos óxidos [14]. En el proceso de transferencia de carga, el LMO cedería electrones al YBCO, de tal forma que la manganita se quedaría dopada con huecos, responsables de la transición magnética, y el YBCO se doparía con electrones (infradopado). La depresión de la  $T_C$  se debería por una parte a la interacción entre ferromagnético y superconductividad y probablemente, en menor medida, al efecto de dopado, ya que la depresión de la  $T_C$  tiene lugar de manera abrupta, a partir de un umbral que sería el onset del ferromagnetismo. Estas dos situaciones se han representado en la figura 21, en ella se ilustran los diagramas de fases de los dos compuestos, obtenidos de las referencias [32, 33].

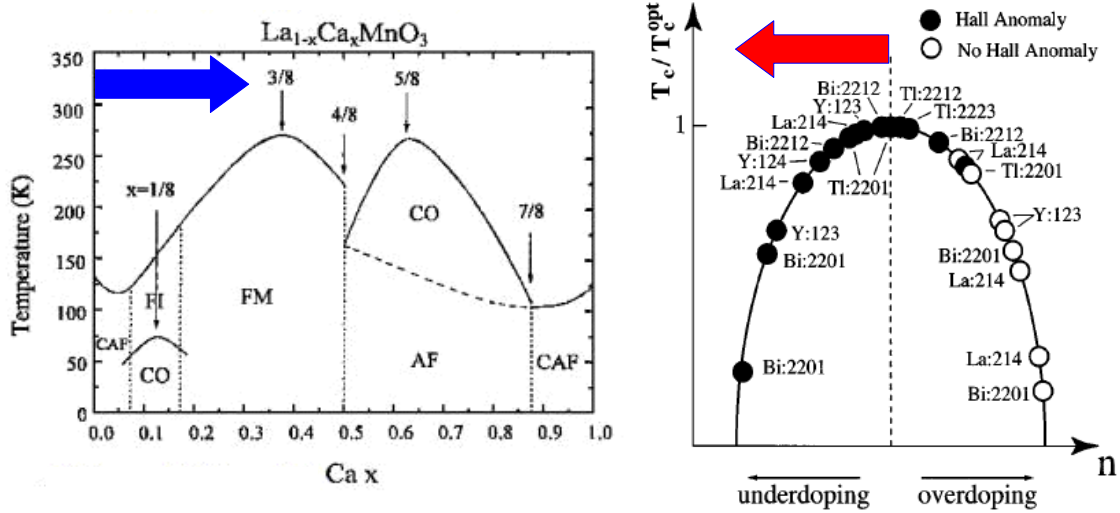


Figura 21: Diagramas de fases de una manganita (izquierda) y de cupratos (derecha). La flecha azul indica la dirección del dopado con huecos y la flecha roja la del dopado con electrones.

Además tenemos que tener en cuenta la estabilización de fases ferromagnéticas o no ferromagnéticas del LMO dependiendo de la tensión epitaxial y por lo tanto del espesor relativo de cada constituyente de la superred. Es bien conocido [30, 34, 35] que en la manganita de lantano se estabilizan diferentes fases en las que el sistema ajusta la composición catiónica (contenido de oxígeno y por tanto estado de oxidación del manganeso) para el almacenamiento o la relajación de la tensión. En el sistema YBCO / LMO hemos encontrado que para espesores pequeños de YBCO se estabiliza una fase cúbica con los parámetros de red en el plano del STO. Esta fase es ferromagnética y ha sido reportada previamente [30]. Corresponde a una fase cúbica con parámetros de red  $a = b = c = 3.905 \text{ \AA}$ . Esta estructura se estabiliza mediante una deficiencia catiónica del 5 %, lo que implica un contenido en  $\text{Mn}^{4+}$  del 30 %. Esta fase es ferromagnética con una  $T_C = 125 \text{ K}$ . En nuestro sistema hemos encontrado muestras ferromagnéticas con la misma temperatura de Curie que esta fase, además para una de estas muestras, hemos comprobado que presenta idénticos parámetros de red. La principal diferencia se presenta en el contenido de  $\text{Mn}^{4+}$ , en nuestras superredes hemos visto que éste se presenta en un 10 % aproximadamente a diferencia del 30 % reportado. Teniendo en cuenta estos datos parece ser que un elevado grado de tensión epitaxial favorece la nucleación de la fase cúbica, en la que no es necesario introducir hasta un 5 % de deficiencia catiónica. La tensión epitaxial estabiliza la fase cúbica y la presencia de un 10 % de  $\text{Mn}^{4+}$  es debida, a un ligero desajuste de la estequiometría o bien a la transferencia de huecos desde las películas adyacentes de YBCO. Al aumentar el espesor de YBCO se relaja la tensión epitaxial y se estabiliza una fase del LMO

ortorrómbica que no es ferromagnética y en la que todo el Mn presenta un estado de oxidación  $Mn^{3+}$ . Si el mecanismo de transferencia de carga se produce realmente, nuestros datos apuntan a que esto es así, parece ser que viene mediado por la tensión epitaxial que provoca la nucleación preferente de las dos fases de LMO diferentes.

En la figura 22 se han recogido, en forma de diagrama de fases, los principales resultados experimentales presentados en este capítulo. En esta figura se definen dos zonas bien diferenciadas en cuanto a las propiedades de las heteroestructuras que aquí se representan. Las muestras cuya composición cae dentro del área de color negro presentan propiedades ferromagnéticas y una  $T_C$  deprimida, ambos fenómenos son producidos por la nucleación de una fase ferromagnética en el LMO debido a un elevado grado de tensión epitaxial. El resto de muestras presentan una  $T_C$  similar a la encontrada para las muestras del sistema YBCO/STO, donde sólo existe un efecto del desorden, y no hay indicios de la presencia de una fase ferromagnética.

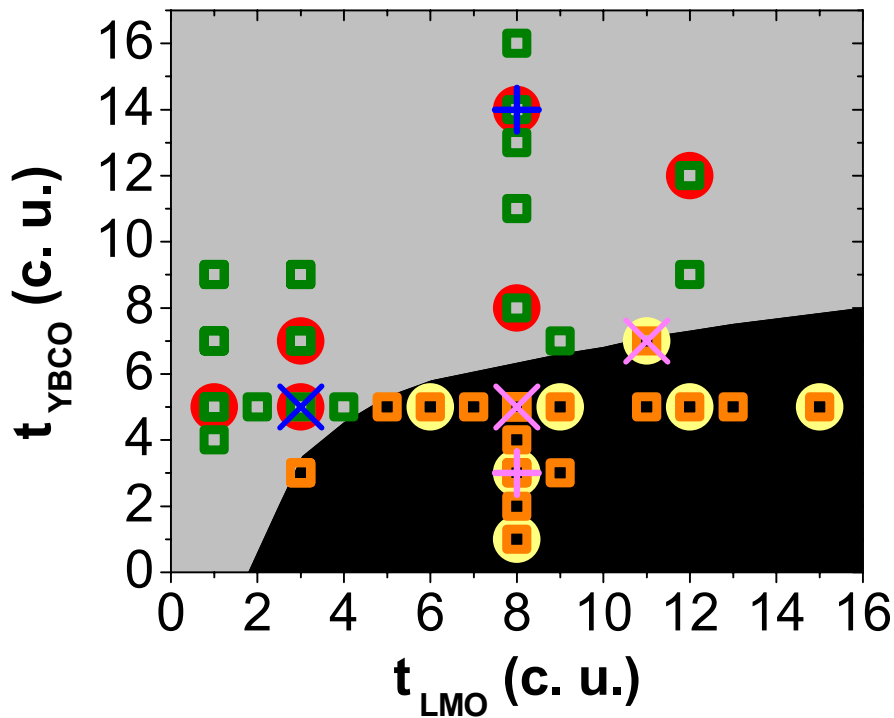


Figura 22: Diagrama de fases del sistema YBCO / LMO. El área negra limita los espesores de las muestras ferromagnéticas (puntos amarillos) con la  $T_C$  deprimida respecto del sistema YBCO / STO y curva  $R(T)$  con forma de S (cuadros naranjas). En el área gris se encuentran las muestras en las que no se ha observado cambio de la  $T_C$  (cuadros verdes) respecto del sistema YBCO/STO ni transición magnética (puntos rojos). Las aspas se refieren a las medidas de EELS. Estado de oxidación del Mn mayor de 3+ se han pintado de color magenta, mientras que el aspa azul se corresponde a un estado de oxidación 3+. Con las cruces se ilustran las medidas de rayos X fuera del plano. El color azul hace referencia a una estructura relajada y por tanto ortorrómbica y el magenta a una estructura tensionada epitaxialmente.

#### 4. III. Conclusiones

A continuación se enumeran los resultados más relevantes encontrados en la investigación del sistema YBCO / LMO:

- Hemos encontrado que el diferente grado de tensión epitaxial estabiliza dos fases diferentes de la manganita de lantano. La primera de ellas es una fase ortorrómbica, no magnética, donde todo el manganeso se encuentra en estado de oxidación  $\text{Mn}^{3+}$ . La segunda es una fase ferromagnética con estructura cúbica que ha sido reportada con anterioridad en la literatura [30]. A diferencia de la fase reportada por Coey y colaboradores, que presenta un 30 % de  $\text{Mn}^{4+}$  en el compuesto (i.e. una deficiencia catiónica del 5 %), en la fase ferromagnética del LMO nosotros hemos encontrado exclusivamente un 10 % de  $\text{Mn}^{4+}$ . El origen de esta concentración de huecos no se ha podido establecer. Se han encontrado indicios de un proceso de transferencia de carga en la interfase que pudiera ser el responsable del dopado, pero en cualquier caso un 10 % de  $\text{Mn}^{4+}$  implicaría una deficiencia catiónica del 1.67 %, una tercera parte de la reportada. Debido a la presencia de la interfase no es necesario un elevado ajuste de la composición catiónica para estabilizar dicha fase. Para que se de la nucleación de la fase ferromagnética es necesario un espesor umbral de LMO que aumenta al aumentar el espesor de la capa de YBCO. Los mapas del espacio recíproco muestran que no existe ninguna heterogeneidad estructural en la capa de LMO ferromagnética, por lo que la transformación de fase se produce en toda la capa de LMO. Este resultado apunta a que las dos fases del LMO presentan un estado fundamental de energía muy similar y un estímulo externo como la interfase provoca la transición de un estado a otro mediante un sutil balance de energía. Este resultado queda dentro del marco de la separación de fases [18].
- Con respecto a las propiedades superconductoras de las películas de YBCO hemos encontrado que asociado a la aparición de la fase ferromagnética del LMO, existe un mecanismo de depresión de la temperatura de transición superconductoras adicional al mecanismo encontrado en el sistema YBCO / STO, donde sólo el desorden morfológico juega un papel, debido a la interacción ferromagnético - superconductor. Además los datos experimentales apuntan a

que las capas de YBCO presentan un efecto de infradopado. El proceso de transferencia de carga explicaría el dopado con electrones en la capa de YBCO que a su vez doparía con huecos las películas de manganita.

#### 4. IV. Referencias

- [1] G. Jakob, V. V. Moshchalkov and Y. Bruynseraede. Appl. Phys. Lett. 66, 2564 (1995).
- [2] P. Przyslupski, S. Kolesnik, E. Dynowska, T. Skoskiewicz and M. Sawicki. IEEE Trans. Appl. Supercond. 7, 2192 (1997)
- [3] P. Prieto, P. Vivas, G. Campillo, E. Baca, L. F. Castro, M. Varela, C. Ballesteros, J. E. Villegas, D. Arias, C. León and J. Santamaría. J. Appl. Phys. 89, 8026 (2001).
- [4] H. U. Habermeier, G. Cristiani, R. K. Kremer, O. I. Lebedev and G. Van Tendeloo. Physica C 354, 298 (2001)
- [5] V. A. Vas'ko, V. A. Larkin, P. A. Kraus, K. R. Nikolaev, D. E. Grupp, C. A. Nordman and A. M. Goldman, Phys. Rev. Lett. 78, 1134 (1997)
- [6] N. C. Yeh, R. P. Vasquez, C. C. Fu, A. V. Samoilov, Y. Li and K. Vakili, Phys. Rev. B 60, 10522 (1999)
- [7] Y. Gim, A. W. Kleinsasser and J. B. Barner, J. Appl. Phys. 90, 4063 (2001)
- [8] S. Soltan, J. Albrecht and H. U. Habermeier, Phys. Rev. B 70, 144517 (2004)
- [9] V. Peña, Z. Sefrioui, D. Arias, C. León, J. Santamaría, J. L. Martínez, S. G. E. te Velthuis and A. Hoffmann. Phys. Rev. Lett. 94, 057002 (2005)
- [10] V. Peña, Z. Sefrioui, D. Arias, C. León, J. Santamaría, M. Varela, S. J. Pennycook and J. L. Martínez. Phys. Rev. B 69, 224 (2004)
- [11] A. Pimenov, P. Przyslupski, A. Loidl and B. Dabrowski. Phys. Rev. Lett. 95, 247009 (2005)
- [12] J. Chakhalian, J. W. Freeland, G. Strajer, J. Stremper, G. Khaliullin, J. C. Cezar, T. Charlton, R. Dalgliesh, C. Bernhard, G. Cristiani, H. U. Habermeier and B. Keimer. Nature Phys. 2, 244 (2006)
- [13] V. Peña, T. Gredig, J. Santamaría, and I. K. Schuller. Phys. Rev. Lett. 97, 057002 (2006)
- [14] A. Hoffmann, S. G. te Velthuis, Z. Sefrioui, J. Santamaría, M. Fitzsimmons, S. Park and M. Varela. Phys. Rev. B 72, R140407 (2005)
- [15] V. Peña, C. Visani, J. García-Barriocanal, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, J. Santamaría and C. Almasan. Phys Rev. B 73, 104513 (2006)
- [16] C. Visani, V. Peña, J. García-Barriocanal, D. Aria, Z. Sefrioui, C. León, J. Santamaría, N. Nemes, M. García-Hernández, J. L. Martínez, S. G. E. Te



- Velthious and A. Hoffman. *Phys. Rev. B* 75, 059904 (2007)
- [17] A. Moreo, S. Yunoki and E. Dagotto. *Science* 283, 2034 (1999)
- [18] E. Dagotto, J. Burgy and A. Moreo. *Solid State Commun.* 126, 9 (2003)
- [19] C. W. J. Beenakker. *Rev. Mod. Phys.* 69, 731 (1997)
- [20] Z. Radovic, L. Dobrosavlejevic-Grujic, A. I. Buzdin and J. R. Clem. *Phys. Rev. B* 38, 2388 (1988)
- [21] Y. Tokura and N. Nagaosa. *Science* 288, 389 (2000)
- [22] H. Zenia, G. A. Gehring and W. M. Temmerman. *New Jour. Phys.* 7, 257 (2005)
- [23] A. Millis. *Nature* 392, 147 (1998)
- [24] Y. Tokura. *Phys. Today*, July 2003 pag. 50 (2003)
- [25] Z. Sefrioui, D. Arias, V. Peña, J. E. Villegas, M. Varela, P. Prieto, C. León, J. L. Martínez and J. Santamaría. *Phys. Rev. B* 67, 214511 (2003)
- [26] M. Varela, Z. Sefrioui, J. Santamaría and S. Pennycook. *Solid-State Electron.* 47, 2245 (2003)
- [27] Z. Sefrioui, M. Varela, V. Peña, D. Arias, C. León, J. Santamaría, J. E. Villegas, J. L. Martínez, W. Saldarriaga and P. Prieto. *Appl. Phys. Lett.* 81, 4568 (2002)
- [28] D. Nelly, E. Fullerton, J. Santamaría and I. K. Schuller. *Scr. Metall. Mater.* 33, 1603 (1995)
- [29] E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten and Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. B* 45, 33 1603 (1995)
- [30] J. M. D. Coey and M. Viret. *Adv. Phys.* 48, 167 (1999)
- [31] Z. Sefrioui, V. Cros, A. Barthélémy, V. Peña, C. León, J. Santamaria, M. Varela and S. J. Pennycook. *Appl. Phys. Lett.* 88, 022512 (2006).
- [32] T. Nagaoka, Y. Matsuda, H. Obara, A. Sawa, T. Terashima, I. Chong, M. Tacano, and M. Suzuki. *Phys. Rev. Lett.* 80, 3594 (1998)
- [33] S. W. Cheong, H. Y. Huang, "Colossal Magnetoresistance Oxides", *Monographs in Condensed Matter Science*, Y. Tokura, Ed. Gordon & Breach Reading, New York (1998)
- [34] C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. García, S. Oseroff and S. W. Cheong. *Phys. Rev. B* 56, 8902 (1997)
- [35] R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, T. V. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal and C. N. R. Rao. *Phys. Rev. B* 53, 3348

## Capítulo V

### Reconstrucción electrónica en la interfase $\text{LaMnO}_3 / \text{SrTiO}_3$

#### 5. I. Introducción

En el marco de las estrategias para el control de las propiedades electrónicas en superredes de óxidos complejos, uno de los problemas que mayor interés ha generado en los últimos años, ha sido el efecto de interfase en heteroestructuras que combinan materiales que en su estado de volumen presentan características aislantes. Los principales resultados que se encuentran en la literatura a este respecto [1- 4], tienen en común el estado al que conduce el control interfacial, una fase metálica de alta movilidad. Si bien el objetivo final es similar, las vías para alcanzar estas nuevas fases son radicalmente distintas y tienen su origen en nuevos conceptos físicos no exentos de debate en la comunidad científica.

A modo de ejemplo, una de estas líneas de investigación, está basada en el crecimiento coherente de óxidos aislantes de bandas como el  $\text{SrTiO}_3$  (STO) y el  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) [3- 5]. Ambos presentan estructura tipo perovskita y el origen de los electrones de alta movilidad en la interfase se argumenta en términos de desajuste de polaridad en la secuencia de apilamiento de los planos atómicos de la heteroestructura, debidos a la discontinuidad en la valencia del catión B en la interfase. En la dirección (001) la estructura perovskita  $\text{ABO}_3$  puede ser considerada un apilamiento de planos AO y  $\text{BO}_2$ . Consecuentemente el STO se constituye por una secuencia de apilamiento de planos neutros, mientras que el LAO alterna planos con carga  $\pm e$ , siendo “e” la carga del electrón. De esta forma la interfase entre los dos materiales presenta una carga extra “e/2” por celda unidad bidimensional. Parte de esta carga puede acomodarse en el orbital d del Ti de los planos  $\text{TiO}_2$ , cambiando su estado de oxidación de 4+ a 3+. Este proceso de transferencia de carga da lugar a la conductividad de la interfase y a otros fenómenos inducidos como el ferromagnetismo [6] e incluso superconductividad [7]. El descubrimiento de conductividad y ferromagnetismo en estas interfases provoca algunas reservas en parte de la comunidad científica. Trabajos publicados a este respecto proponen que este es un efecto extrínseco, donde el origen de los portadores

de carga y de espín es debido a la presencia de vacantes (dopado con electrones) en el cristal de titanato de estroncio [8– 11].

La otra estrategia de control electrónico interfacial surge a partir de los trabajos teóricos de Okamoto y Millis [1, 12] y de los trabajos experimentales de Ohtomo y Hwang [2]. En estos trabajos se propone que en la interfase entre un aislante de bandas (STO) y un aislante de Mott ( $\text{LaTiO}_3$  (LTO)), se producen diferentes reconstrucciones electrónicas que dan lugar a un rico diagrama de fases metálicas en las que cambia tanto el orden orbital como el orden magnético (diferentes del estado de volumen) al variar el espesor de la capa de LTO. Estos trabajos se basan en que cerca de la interfase, el material sufre un cambio tanto en la densidad, los parámetros de interacción y en el ancho de banda electrónicos, como en el nivel de degeneración. En la referencia [1] se realiza un modelo (en buen acuerdo con los resultados previos de Ohtomo) centrado en el efecto aislado de la variación de la densidad electrónica provocado por la dispersión de carga a través de la interfase y por la presencia de un medio dieléctrico (STO). Variando el espesor de la capa de LTO existe un cambio en la fuerza de correlación electrónica del aislante de Mott (LTO) necesaria para estabilizar fases ordenadas y lo que es más importante cambia la naturaleza misma de la fase ordenada al producirse las distintas reconstrucciones electrónicas. Esta reconstrucción electrónica así como las diferentes fases magnéticas a las que conduce (ferromagnética, ferrimagnética y paramagnética) se deben a un “efecto de pérdida de carga” del LTO hacia el STO. Existen trabajos experimentales que confirman parcialmente estas predicciones [13, 14] pero parece claro que es necesario un mayor volumen de experimentos con distintos materiales que nos den idea de su alcance real.

Parece evidente que los dos mecanismos que se han presentado en los párrafos precedentes presentan la discontinuidad en la valencia a través de la interfase como punto común de partida. Pero a su vez difieren en el tratamiento del problema, los materiales de partida y la interpretación de los resultados. Por un lado en las heteroestructuras LAO/STO el problema, y causa del extraordinario comportamiento, parece limitarse a la interfase entre los dos materiales. Sin embargo en las heteroestructuras LTO/STO parece existir una reconstrucción electrónica, originada por la interfase, pero que afecta a toda la capa. Con respecto a la reconstrucción

electrónica, parece condición necesaria que uno de los constituyentes de la heteroestructura sea un sistema electrónico fuertemente correlacionado.

A lo largo de este capítulo se van a describir los principales resultados experimentales obtenidos para el sistema  $\text{LaMnO}_3$  (LMO)/ $\text{SrTiO}_3$  (STO). Con este sistema se aborda el problema de heteroestructuras que combinan un aislante de Mott (LMO) con un aislante de bandas de relativamente elevada permitividad eléctrica (STO). El LMO es uno de los compuestos de partida de la familia de las manganitas. La densidad de huecos en este material es nula y su estado fundamental es antiferromagnético tipo A con spines alineados antiparalelos a lo largo de una dirección y paralelos en las otras dos. Presenta orden orbital y una fuerte distorsión Jahn-Teller. Los grados de libertad orbitales en este compuesto juegan un papel tan importante como los de spin, carga y red [15]. Esto conduce a que presente un complicado diagrama de fases donde un estímulo externo puede producir una transición entre las distintas fases que compiten [16]. El efecto de la tensión epitaxial en el orden orbital, la distorsión Jahn Teller y en la fuerza de correlación electrónica, así como la posibilidad de una curvatura de bandas que de lugar a fenómenos de transferencia de carga (control de llenado), puede suponer el estímulo externo que de lugar a fases con propiedades macroscópicas completamente distintas.

## 5. II. Resultados experimentales.

### 5. II. a. *Optimización de la temperatura de crecimiento. Interdifusión y desorden*

Todas las muestras que se presentan en este capítulo se han crecido en un sistema de pulverización catódica mediante la técnica de RF debido al carácter aislante de los materiales a pulverizar. Las muestras se han crecido a una temperatura de 810 °C y una presión de oxígeno puro de 2.9 mbar. Las condiciones de crecimiento se han obtenido tras un trabajo previo de optimización, en el que se evalúa la interdifusión y el desorden promedio de la superred en función de la temperatura de crecimiento. Estos dos parámetros influyen directamente en la calidad cristalina de las heteroestructuras, y su minimización nos permite obtener un gran control en los espesores depositados así como en la reproducibilidad del crecimiento. El trabajo de optimización se ha realizado en superredes, los patrones de difracción de estas muestras revelan una

valiosa información que nos permiten realizar una caracterización completa de la estructura microscópica y macroscópica de las muestras. En la figura 1 se pueden observar las medidas de difracción de rayos X de ángulo bajo (panel a)) y ángulo alto (panel b)) de muestras de composición nominal ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{5 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub>, a temperaturas de crecimiento comprendidas entre 900 °C y 775 °C (en los dos paneles se mantiene el mismo código de colores). Un fenómeno de interdifusión en superredes produce la aleación de los dos constituyentes en la interfase. Esto produce una pérdida de coherencia estructural, además de una reducción en el contraste cristalográfico y en el contraste químico de superred. Esto se manifiesta en los patrones de difracción de rayos X de ángulo alto, mediante la pérdida de intensidad en los picos satélite de superred (debidos a la modulación artificial) así como en la pérdida de los satélites de más alto orden (ver curvas verde y marrón de la figura 1 b)). En las curvas de reflectividad (figura 1 a)) la pérdida progresiva del contraste químico de la superred (al que somos sensibles a través del índice de refracción) se refleja en el aplanamiento del difractograma y en la desaparición de los máximos de superred, al aumentar la temperatura de crecimiento. De esta forma hemos podido establecer que el crecimiento a  $T=850 \text{ °C}$ , o por encima de esta, presenta interdifusión. El refinamiento de las medidas de reflectividad con Suprex9, como se verá en el siguiente apartado, confirma este hecho. El desorden promedio de la superred, al que hacemos referencia en este apartado, está asociado a escalones en las interfases y depende tanto de su altura como de su densidad ( $n^\circ$  escalones por unidad de superficie). Al bajar la temperatura de crecimiento se desfavorece el control termodinámico del mecanismo de crecimiento frente a un control cinético, donde la nucleación predomina frente al crecimiento, lo que favorece la formación de escalones y su aumento de tamaño. Los escalones dan lugar a rugosidad, que aumenta exponencialmente al ir aumentando el número de capas apiladas de los dos cristales. Un aumento de rugosidad, al aumentar el número de escalones y su altura, provoca una disminución de la longitud de coherencia estructural de la superred en la escala lateral. Estas características estructurales se intuyen en las medidas de difracción de ángulo alto a través de un ensanchamiento y una pérdida de intensidad de los picos satélite de superred al disminuir la temperatura desde 810 °C (ver ovalo punteado en la figura 1 b)). En las medidas de reflectividad este efecto se hace mucho más evidente (curvas naranja, violeta y rosa de la figura 1 a)). El aumento del desorden provoca la pérdida de las oscilaciones de espesor finito

(debidas al espesor total de la muestra) y las oscilaciones de superred, de forma progresiva según desciende la temperatura desde 810 °C.

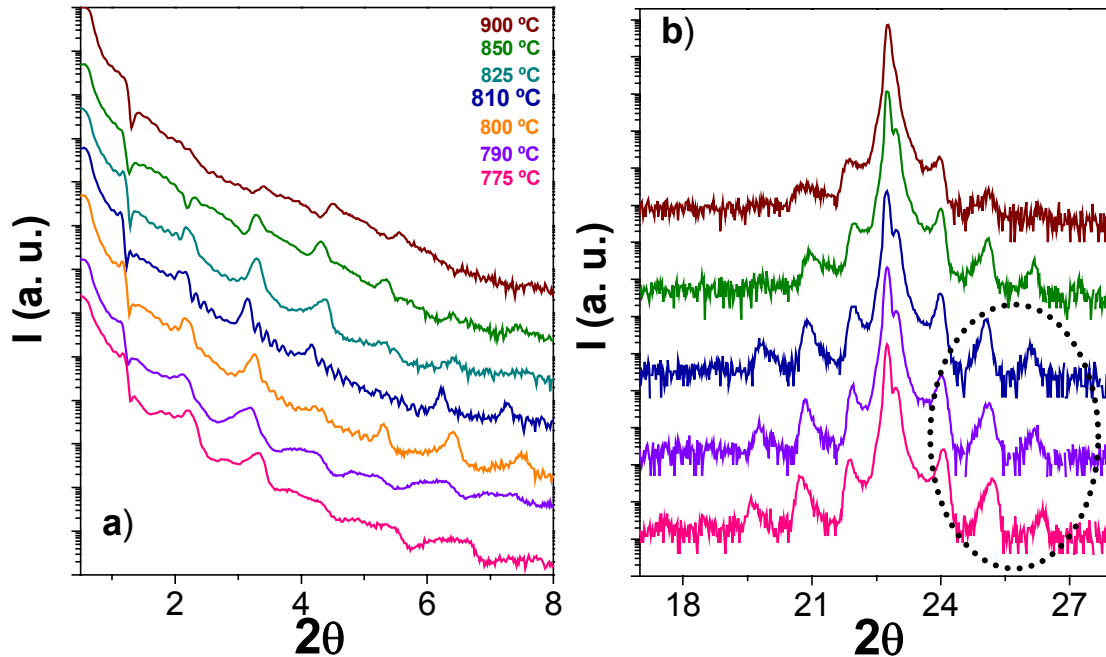


Figura 1. a): Espectros de difracción de rayos X de ángulo bajo de muestras de composición  $(\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{5 \text{ c. u.}})_8$  a temperaturas comprendidas entre 900 °C y 775 °C (las distintas temperaturas se pueden consultar en la leyenda). b): Medidas de difracción de rayos X de ángulo alto de las mismas muestras. El código de colores se mantiene en las dos figuras. En el panel b) no se muestran las medidas correspondientes a 825 y 800 °C para mayor claridad; estas medidas no representan una información adicional al mensaje.

En este capítulo se van a presentar los resultados de una serie de superredes sobre las que se ha realizado una cuidadosa caracterización estructural y de las propiedades de transporte y magnéticas. Una vez expuestos, se presentarán, de forma resumida, los principales resultados de un estudio similar realizado en bicapas, tricapas y películas delgadas. Mediante el estudio con superredes se pretende establecer una caracterización general de las heteroestructuras, mientras que las segundas nos servirán para perseguir el efecto de la interfase en las propiedades macroscópicas. En el apartado de discusión se presentará una interpretación conjunta de todos los resultados experimentales.

### Superredes $\text{LaMnO}_3 / \text{SrTiO}_3$

En la tabla 1 se presentan los detalles relacionados con las superredes de esta investigación, espesor de cada componente individual y número de bicapas. Todas ellas se han crecido sobre sustratos comerciales de STO con orientación (100).

T = 810 K				
Muestra	t <sub>LMO</sub>	t <sub>STO</sub>	n bicapas	sustrato
sls82a	2	2	30	STO
sls77a	7	5	8	STO
sls88a	17	2	8	STO
sls84a	17	5	8	STO
sls90a	17	8	8	STO
sls86a	17	12	8	STO

Tabla 1: Serie de superredes de las que se presentan resultados experimentales. Los espesores de los dos componentes se expresan en celdas unidad.

### 5. II. b. Caracterización estructural del sistema $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ .

A continuación se recogen los resultados más importantes obtenidos de las medidas de difracción de rayos X, tanto en el plano como fuera de él, espectroscopia de pérdidas de energía electrónica y microscopía electrónica de transmisión barrido.

#### Difracción de rayos X de ángulo bajo

En la figura 2 se pueden observar los espectros de reflectividad de rayos X de la serie de muestras donde el espesor de LMO se ha fijado en 17 celdas unidad y el espesor de STO se ha variado en 2, 5, 8 y 12 celdas unidad. Estas medidas se han realizado en configuración de medida theta-2theta con incidencia rasante. En esta configuración somos sensibles a la modulación química que presentan las muestras en la dirección normal a la superficie del sustrato. El patrón de interferencia que se puede observar en los espectros, es debido a la interferencia constructiva de las ondas de luz reflejadas en las distintas interfases de las muestras que actúan como planos especulares. Por lo tanto, sólo podremos observar máximos y mínimos en el espectro de reflectividad, cuando las interfases sean bien planas. En todas las medidas se pueden observar los máximos de superred debidos a la modulación artificial del cristal producida por la alternancia de las estructuras cristalinas del LMO y del STO. En la figura los máximos de superred se identifican como los picos más agudos y de mayor intensidad de todo el difractograma. El espaciado entre picos disminuye al aumentar la longitud de modulación de la superred y nos sirve para calcular de forma precisa los espesores individuales de cada cristal. Cabe destacar que la aparición de hasta 8 órdenes de difracción es consecuencia de que las interfases entre los dos materiales, presentan una rugosidad menor a una celda unidad. La longitud de coherencia lateral de la superred se puede estimar a partir de la anchura a mitad de altura de estos picos.

Mediante la fórmula de Scherrer se obtienen valores del orden de 1000 Å, de tal forma que la longitud de coherencia lateral queda limitada por el espesor total de la superred. En los insets de esta figura se ha realizado un zoom de la parte correspondiente a los ángulos más bajos del espectro, con el fin de poder apreciar las oscilaciones de menor periodo que se presentan en estas curvas. Estas son oscilaciones de espesor finito y son debidas a la diferencia de camino óptico entre los rayos X reflejados en la superficie de la muestra y en la interfase sustrato-superred. Su presencia nos garantiza que la superficie de la muestra es plana y el espaciado entre picos nos sirve para estimar de forma precisa el espesor total de la muestra.

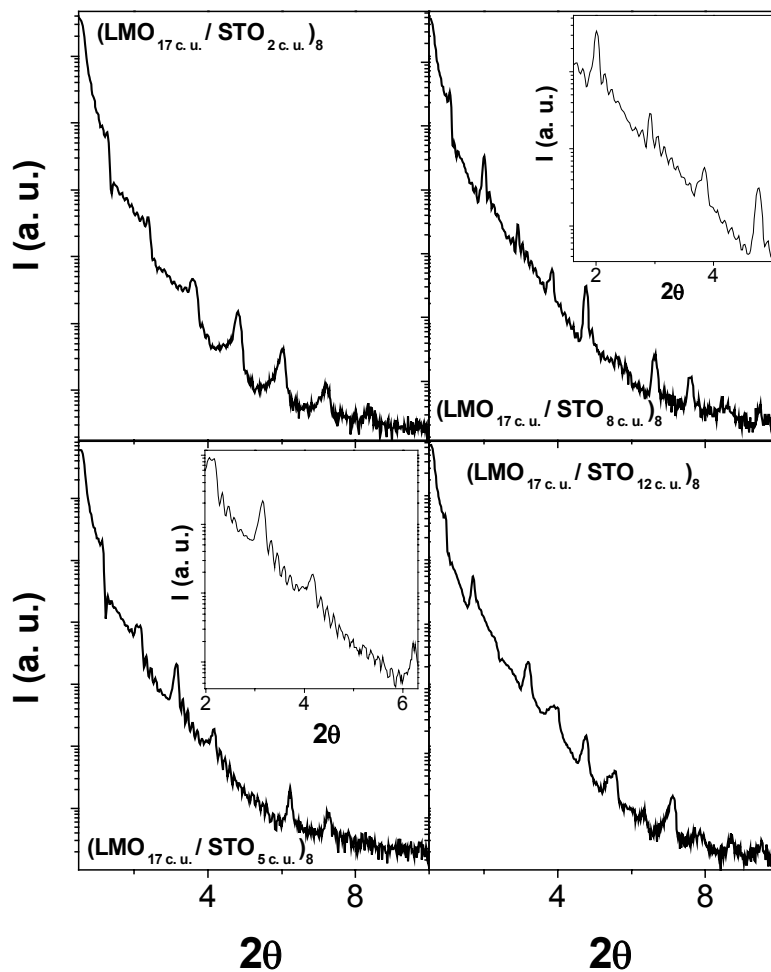


Figura 2: Medidas de reflectividad de rayos X de distintas superredes del sistema LMO/STO. La composición de cada una de ellas se puede consultar en los respectivos paneles. En los insets se muestra un zoom de la medida para mejor apreciación de las oscilaciones de espesor finito.

Para poder realizar un análisis cuantitativo de las medidas de reflectividad de rayos X, se han refinado dichos espectros, mediante el software *suprex9* [17, 18]. Este software está basado en un modelo estructural complejo, que incorpora todos los parámetros



que dan lugar a los patrones de máximos y mínimos que aparecen en los espectros, así como los parámetros de desorden que dan lugar a la pérdida de intensidad y ensanchamiento de los picos. En la figura 3, de arriba abajo, se muestran los difractogramas de ángulo bajo de las muestras de composición  $(\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{5 \text{ c. u.}})_8$ ,  $(\text{LMO}_{2 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{2 \text{ c. u.}})_{30}$  y  $(\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{8 \text{ c. u.}})_8$  (curvas negras), acompañadas del resultado de los refinamientos Suprex (curvas rojas). Mediante este procedimiento podemos concluir que:

- La rugosidad promediada a toda la superred ( $\sigma_{\text{RMS}}$ ) toma un valor de  $3 \pm 1 \text{ \AA}$ .
- Los espesores obtenidos están en excelente acuerdo con las composiciones nominales de las muestras.
- Las superredes no presentan interdifusión química entre los distintos constituyentes.

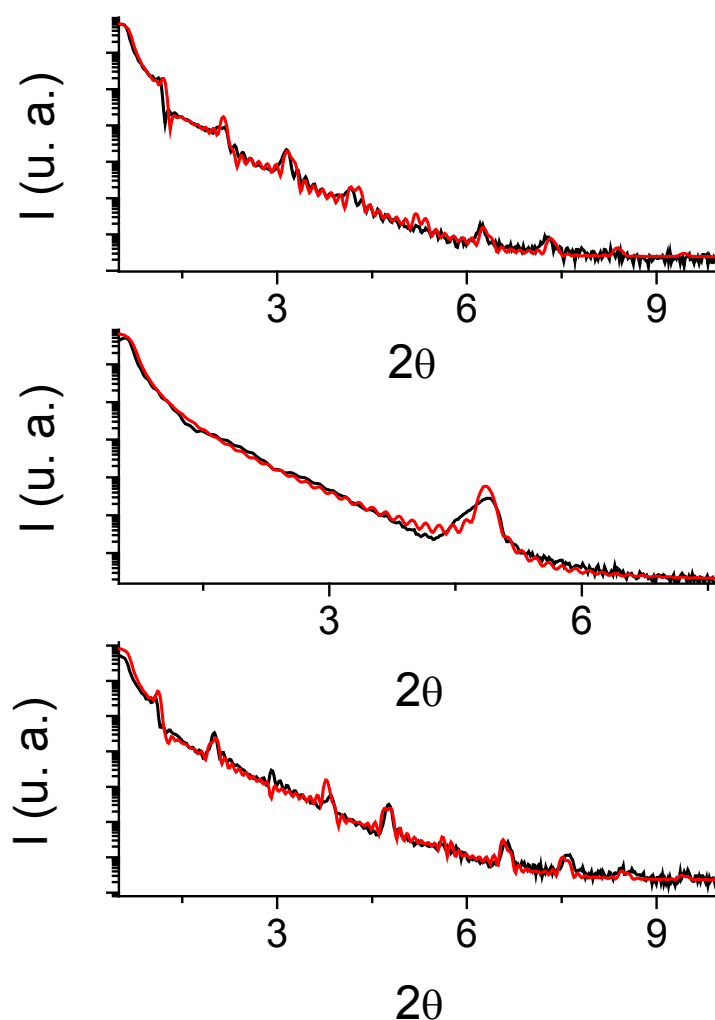


Figura 3: Espectros de reflectividad de rayos X de las muestras  $(\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{5 \text{ c. u.}})_8$ ,  $(\text{LMO}_{2 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{2 \text{ c. u.}})_{30}$  y  $(\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{8 \text{ c. u.}})_8$  (de arriba abajo en la figura). Las curvas negras son los resultados experimentales y las curvas rojas son el resultado de la simulación de los espectros mediante el software Suprex9.

Es importante notar que la muestra de composición  $(\text{LMO}_{2 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c. u.}})_{30}$  presenta un pico de superred centrado en torno a valores de  $2\theta \approx 5^\circ$  (ver panel central de la figura 2). Este resultado esta en buen acuerdo con la ausencia de desorden confirmado mediante el refinamiento Suprex9, ya que el contraste de superred que se puede observar, no se daría si la rugosidad de las interfases fuese de una sola celda unidad o existiese un fenómeno de interdifusión química.

#### Difracción de rayos X de ángulo alto

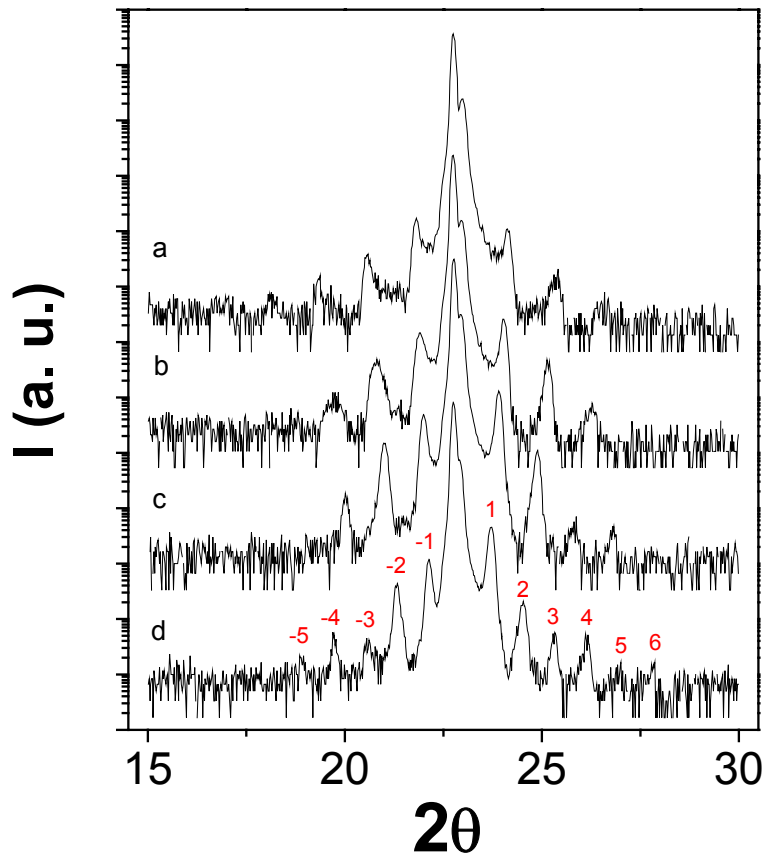


Figura 4: Medidas de difracción de rayos X de ángulo alto de muestras con 17 celdas unidad de LMO y 2, 5, 8 y 12 celdas unidad de STO (curvas a, b, c y d respectivamente). Todas las muestras tienen el mismo número de repeticiones (8). En rojo se han indexado los picos satélites de superred.

En la figura 4 se representan las medidas de difracción de rayos X de ángulo alto de las muestras con espesor de LMO de 17 celdas unidad y espesor variable de STO: 2, 5, 8 y 12 celdas unidad (espectros a, b, c y d respectivamente). Una vez más la aparición de hasta 6 órdenes de difracción de picos satélite de superred, refleja la elevada calidad de las muestras. Estos satélites son debidos a la longitud de modulación de la superred y, como se puede comprobar en la figura, disminuyen su espaciado al aumentar dicha longitud de modulación. Los picos satelites se indexan alrededor del pico de

Bragg de la superred, que aparece en la posición  $2\theta$  correspondiente al parámetro de red promedio. En la figura se observa que el pico de Bragg de la superred, se desplaza hasta superponerse con el orden de difracción (001) del sustrato (pico de mayor intensidad del espectro) al aumentar el espesor de STO. La aparición de los picos de Bragg de superred así como de los satélites indica que las muestras cambian de composición y de estructura de forma coherente a través de la interfase.

En la figura 5 se muestra el difractograma de ángulo alto de las superredes ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{2 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub> (panel a)) y ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{12 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub> (panel b)) realizados en configuración  $\theta - 2\theta$  mediante radiación sincrotrón con energía del haz incidente de 15 keV. En ambos se han detallado los distintos órdenes de difracción.

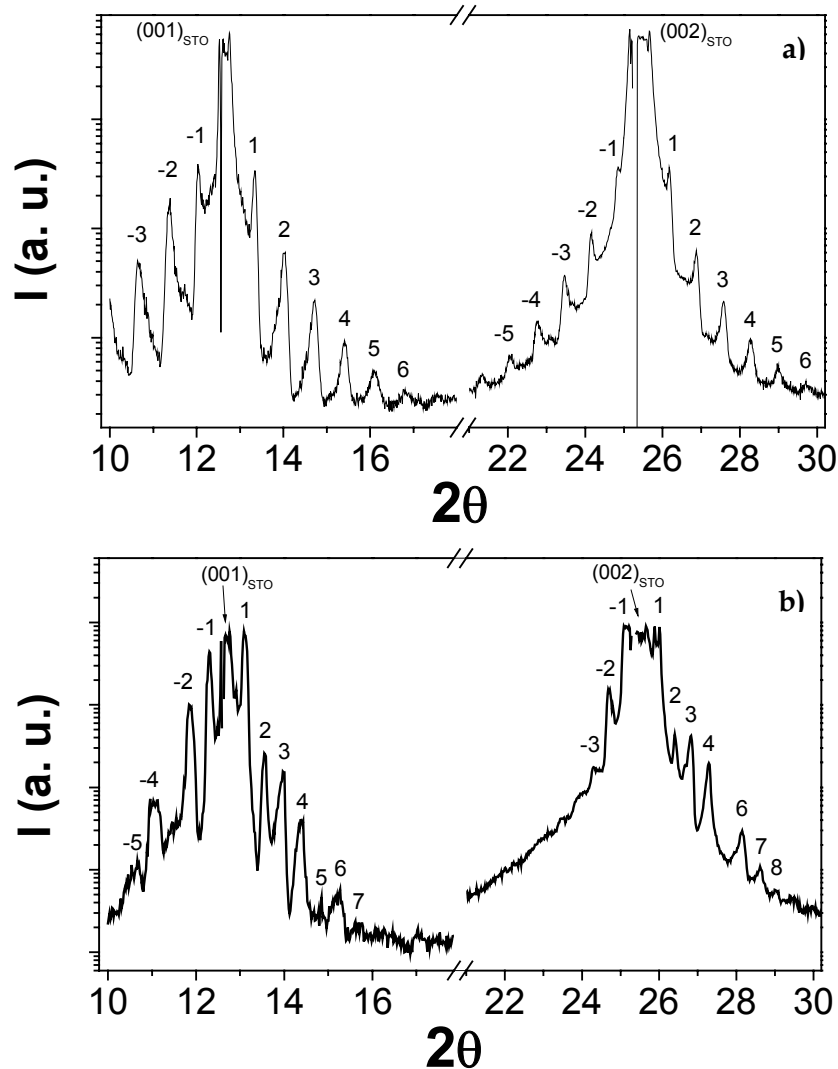


Figura 5: Medidas de difracción de rayos X de ángulo alto con radiación sincrotrón. La longitud de onda de la radiación incidente empleada es de 0.855 Å.

Nótese que los picos satélites de superred presentes en las figuras 4 y 5 son realmente estrechos (del mismo orden que la anchura de los picos del sustrato), lo que implica que la longitud de coherencia lateral de la superred queda limitada por las condiciones experimentales del sistema de medida.

#### Microscopía electrónica de transmisión-barrido. Espectroscopia de pérdidas de energía electrónicas

En la figura 6 se muestran las micrografías de contraste Z de las muestras ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{12 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub> (fila superior) y ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub> (fila inferior). En esta figura se muestran dos imágenes distintas de cada superred. Las imágenes a y b son dos fotografías de bajos aumentos de cada heteroestructura, en las que se puede comprobar que el contraste de composición se mantiene en una escala lateral muy larga, del orden de miles de Amstrongs, incluso en la muestra con dos celdas unidad de STO. Nótese que las películas de STO se identifican por un tono más oscuro. En las imágenes c y d se pueden observar los detalles de la disposición atómica a lo largo de las interfases que separan las dos estructuras cristalinas. Las interfases son abruptas y los dos materiales presentan una elevada coherencia estructural. Los espesores contados a partir de las oscilaciones atómicas están en buen acuerdo con los nominales.

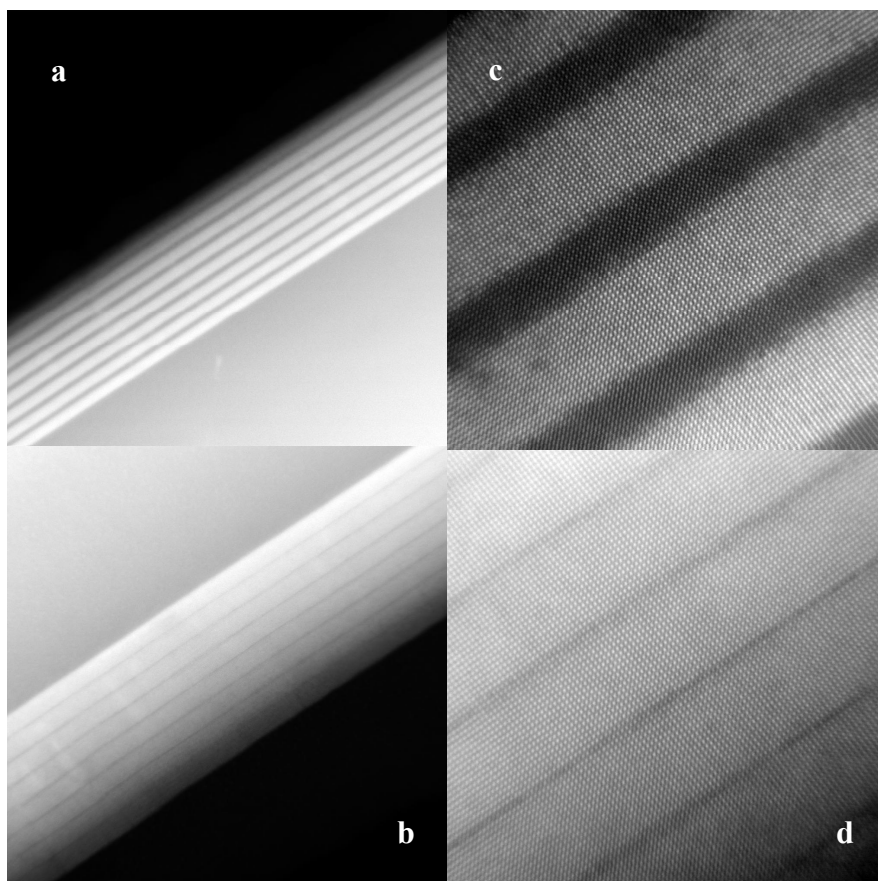


Figura 6: Imágenes de microscopía de transmisión barrido de contraste Z de las superredes ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{12 \text{ c. u.}}\text{)}_8$  (paneles a y c) y ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{2 \text{ c. u.}}\text{)}_8$  (paneles b y d).

Para analizar con más detalle la estructura interfacial de este sistema se ha recurrido a las medidas de EELS. En la figura 7 se muestran las medidas realizadas en la muestra ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{12 \text{ c. u.}}\text{)}_8$ . En la imagen de bajos aumentos, panel a) de la figura 7, se muestra la zona de la superred en la que se han obtenido las imágenes espectrales que dan lugar a los mapas de composición elemental que se ven en la figura 7 b). En estos mapas se observa la modulación de los distintos átomos constituyentes de la heteroestructura. El color blanco revela un aumento de intensidad (zonas blancas) y por tanto, denota la presencia del elemento considerado (Mn, La y Ti). En las medidas de intensidad total normalizada (promediadas en una distancia lateral de unos 6 nm), ver figura 7 c), se puede apreciar como las oscilaciones del La son un poco más anchas que las oscilaciones del Mn, hecho del que también se da cuenta en los mapas de composición elemental. Esto apunta a que la secuencia de apilamiento de los planos atómicos en la interfase queda definida por un plano (LaO) del LMO y un plano ( $\text{TiO}_2$ ) del

STO.

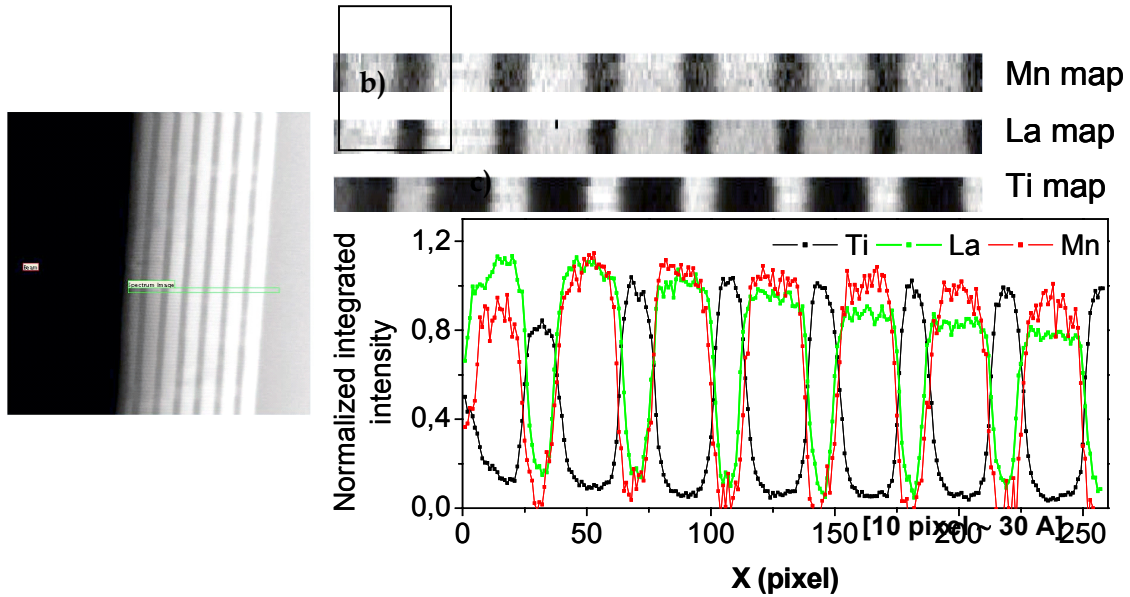


Figura 7. Estudio mediante EELS de la muestra ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{12 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub>. Panel a): Zona de la muestra donde se han tomado los espectros de EELS. Panel b) Mapas de composición elemental tomados en los bordes  $L_{2,3}$  del Mn, La y Ti. Panel c): Intensidad total normalizada de los bordes  $L_{2,3}$  del Mn, La y Ti, curvas roja verde y negra respectivamente.

Para poder verificar la hipótesis que se ha establecido en el anterior párrafo se ha realizado una medida más precisa a lo largo de una sola interfase de la misma superred. Esta medida se puede observar en la figura 8. En el panel a) se pueden observar los espectros de EELS realizados a través de la interfase que se muestra en la imagen del panel b). Las posiciones aproximadas de los bordes de absorción Ti  $L_{2,3}$ , O K and Mn  $L_{2,3}$  se han indicado con flechas para resaltar su posición. En el panel b), se muestra la intensidad total normalizada bajo los bordes de absorción Ti  $L_{2,3}$  (negro), Mn  $L_{2,3}$  (rojo) y La  $L_{2,3}$  (verde). Las líneas son un suavizado de los datos experimentales (cuadrados) realizado promediando cada tres puntos adyacentes. Las líneas punteadas negras muestran las posiciones estimadas de los planos atómicos  $\text{MnO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ . La imagen de contraste Z de la parte superior de este panel muestra la interfase, cuya posición se ha marcado mediante una línea azul vertical. La flecha blanca indica la dirección en la que se ha realizado el espectro. Como se puede apreciar en la figura, la secuencia de apilamiento de los planos atómicos en la interfase queda definida por los planos (LaO) y ( $\text{TiO}_2$ ), del LMO y del STO respectivamente.

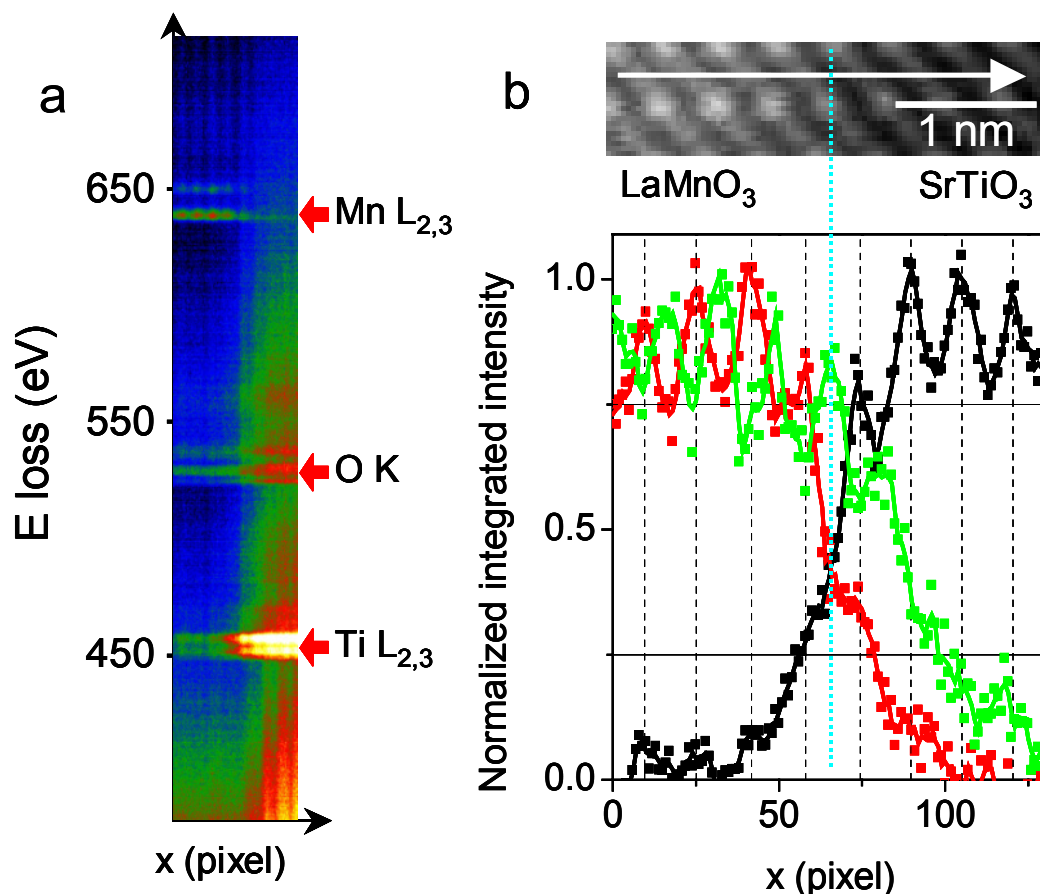


Figura 8. Panel (a): Mapa de intensidad de los espectros de EELS tomados a lo largo de una interfase (ver figura superior del panel b) en función de la distancia. En la figura se indica la posición en energía de los bordes de absorción del Ti ( $L_{2,3}$ ), O (K) y Mn ( $L_{2,3}$ ). Panel (b): Intensidad total normalizada de las transiciones  $L_{2,3}$  del Mn, La y Ti a lo largo de la interfase STO / LMO. Los puntos representan los datos experimentales. Las líneas son un suavizado de los datos experimentales realizado mediante un promediado de tres puntos adyacentes. En esta figura 10 pixel representan una distancia de 2 Å. Medidas realizadas en la muestra ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{12 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub>.

Además de esta importante información acerca de la estructura interfacial del sistema LMO / STO, con la técnica de EELS tenemos un acceso directo a información sobre la composición química de las muestras, más concretamente acerca del estado de oxidación de los iones titanio y manganeso. La estructura del borde  $L_{2,3}$  de los metales de transición en óxidos complejos depende, fundamentalmente, del entorno de coordinación del catión y de su estado de oxidación. Así, mediante la exploración del borde  $L_{2,3}$  del titanio, y gracias a su comparación con dos muestras de referencia que presenten el mismo entorno de coordinación, podemos conocer su estado de oxidación. Para este experimento se han empleado como compuestos de referencia dos muestras de volumen de STO y  $\text{LaTiO}_3$  (LTO), los dos materiales presentan estructura tipo perovskita por lo que en los dos compuestos el ion Ti tiene idénticos primeros vecinos, seis aniones oxígeno en coordinación octahédrica. La principal diferencia entre los dos compuestos es el estado de oxidación del titanio, en el STO el titanio es  $4+$ , mientras

que en el LTO es 3+. Este hecho produce notables cambios en el espectro de pérdidas de energía electrónicas de ambas muestras (ver figura 10 a), mientras que el espectro del borde  $L_{2,3}$  del STO (que se sitúa en el rango de energía correspondiente a 450-475 eV) presenta cuatro máximos bien diferenciados, en el mismo borde  $L_{2,3}$  del LTO (que se presenta en un similar rango de energía) sólo se aprecian dos máximos.

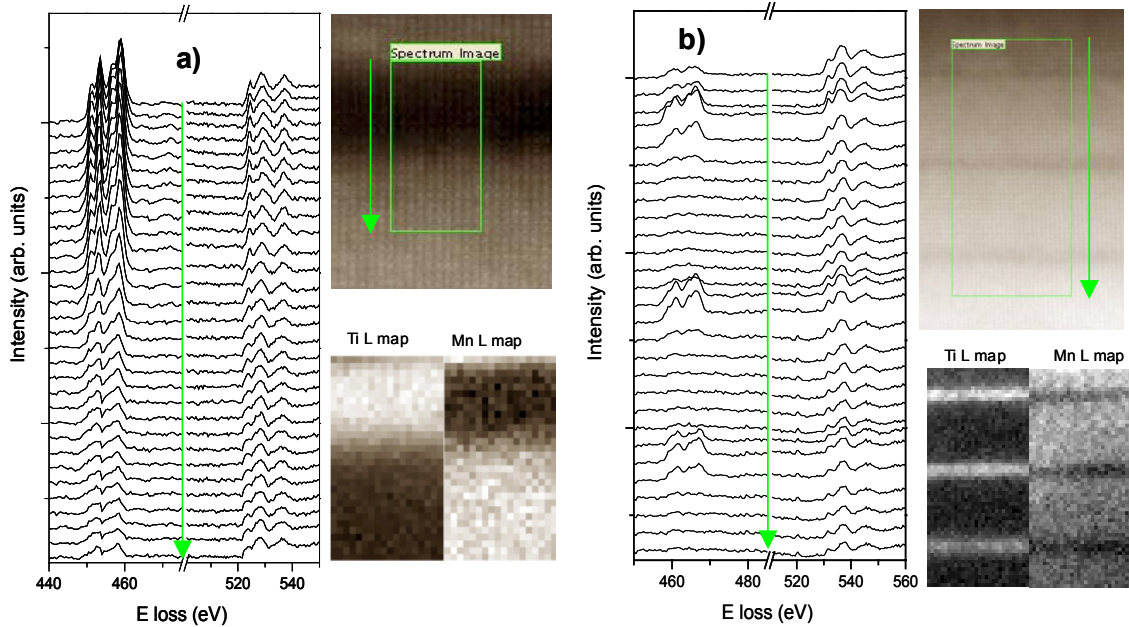


Figura 9: Espectros de pérdidas de energía electrónicas de las muestras  $(\text{LMO}_{17\text{c.u.}}/\text{STO}_{12\text{c.u.}})_8$  (panel a) y  $(\text{LMO}_{17\text{c.u.}}/\text{STO}_{2\text{c.u.}})_8$  (panel b). Las figuras se acompañan de las imágenes de STEM de la zona donde fue adquirido el espectro así como de los mapas composicionales de Ti y Mn.

En la figura 9 se muestran diferentes espectros de pérdidas de energía electrónicas de las muestras  $(\text{LMO}_{17\text{c.u.}}/\text{STO}_{12\text{c.u.}})_8$  (panel a) y  $(\text{LMO}_{17\text{c.u.}}/\text{STO}_{2\text{c.u.}})_8$  (panel b). Estos han sido tomados en la dirección de crecimiento, y son el resultado del promedio de diferentes barridos paralelos tomados en el área de la muestra señalada con color verde en la imagen de STEM que se adjunta junto a cada figura. Nótese que mediante una flecha verde se ha indicado tanto en las figuras como en las imágenes la dirección en la que se han tomado los diferentes espectros. Para facilitar la interpretación de la figura se ha adjuntado a la izquierda de cada imagen los mapas composicionales de Ti y Mn de las regiones correspondientes a las zonas de las muestras donde se han adquirido los espectros. Comparando ambas gráficas se observa que, en la muestra con 12 celdas unidad de STO todos los espectros presentan un borde  $L_{2,3}$  del titanio con la estructura correspondiente al estado de oxidación 4+, mientras que en la muestra con dos celdas unidad de STO en el borde  $L_{2,3}$  sólo aparecen dos máximos lo que indica que el Ti presenta, mayoritariamente, un estado de oxidación 3+.



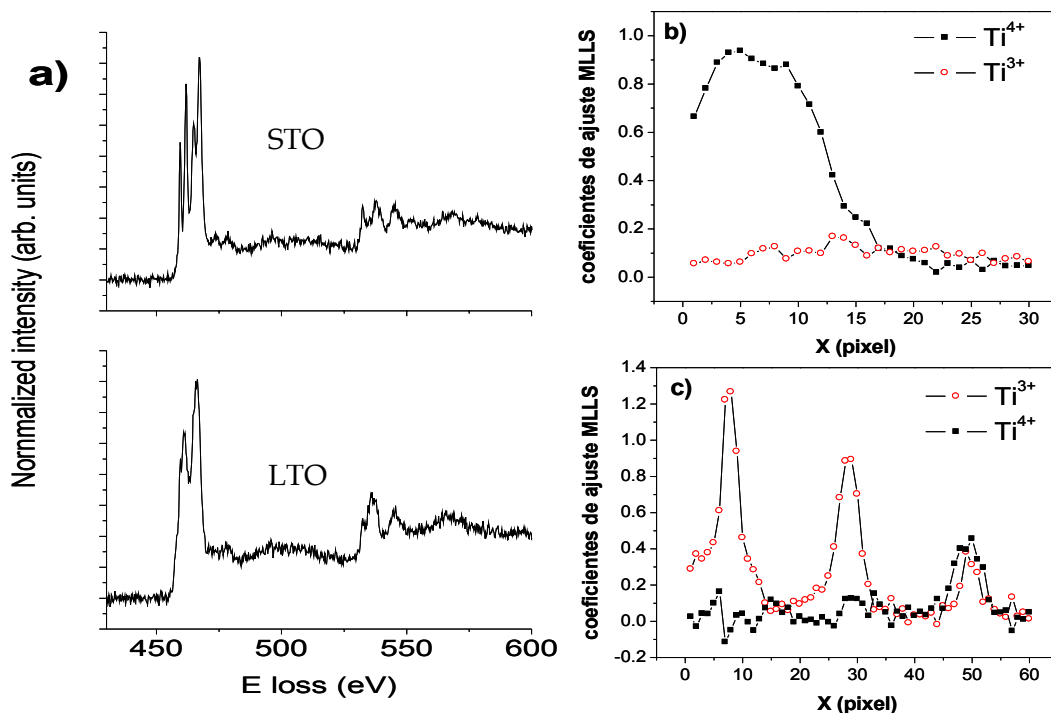


Figura 10. Panel a: Espectros de EEL de las muestras de referencia. Paneles b y c: Coeficientes del ajuste múltiple lineal por mínimos cuadrados en función de la posición donde fueron adquiridos los espectros, de las superredes (LMO<sub>17c.u.</sub>/STO<sub>12c.u.</sub>)<sub>8</sub> (panel b) y (LMO<sub>17c.u.</sub>/STO<sub>2c.u.</sub>)<sub>8</sub> (panel c). Nótese que los espectros fueron adquiridos en la dirección perpendicular a la interfase.

Para explorar con más detalle el estado de oxidación del Ti en las películas de STO de estas superredes se ha realizado un ajuste múltiple lineal por mínimos cuadrados (MLLS) a los barridos de referencia de las muestras de volumen de STO y de LTO de los diferentes espectros mostrados en la figura 9. El resultado de estos ajustes se puede observar en los paneles b y c de la figura 10, donde se ha representado el coeficiente del ajuste, para las superredes (LMO<sub>17c.u.</sub>/STO<sub>12c.u.</sub>)<sub>8</sub> (panel b) y (LMO<sub>17c.u.</sub>/STO<sub>2c.u.</sub>)<sub>8</sub> (panel c), en función de la posición donde fue tomado el espectro. Nótese que cuando el valor del coeficiente del ajuste tanto del Ti<sup>3+</sup> como del Ti<sup>4+</sup> se hace cero implica que la medida ha realizado sobre una capa de LMO. Se puede observar que las películas de STO de la muestra con 12 celdas unidad de STO presentan un estado de oxidación 4+, mientras que por el contrario en las superredes con dos celdas unidad de STO el titanio presenta un estado de oxidación 3+.

Para poder estimar el estado de oxidación del Mn en las capas de LMO es habitual realizar un estudio en el borde K del oxígeno. Debido al carácter covalente del enlace Mn-O, este borde es muy sensible al estado de oxidación del metal de transición y los cambios en la ocupación del orbital d del Mn se manifiestan como un cambio en la

diferencia de energía entre el prepico y el pico del borde K del oxígeno, así como en un cambio en la intensidad de dichas transiciones electrónicas. De esta forma, tras una previa calibración del sistema, se puede estimar la valencia del Mn con un elevado grado de fiabilidad (ver panel b de la figura 11).

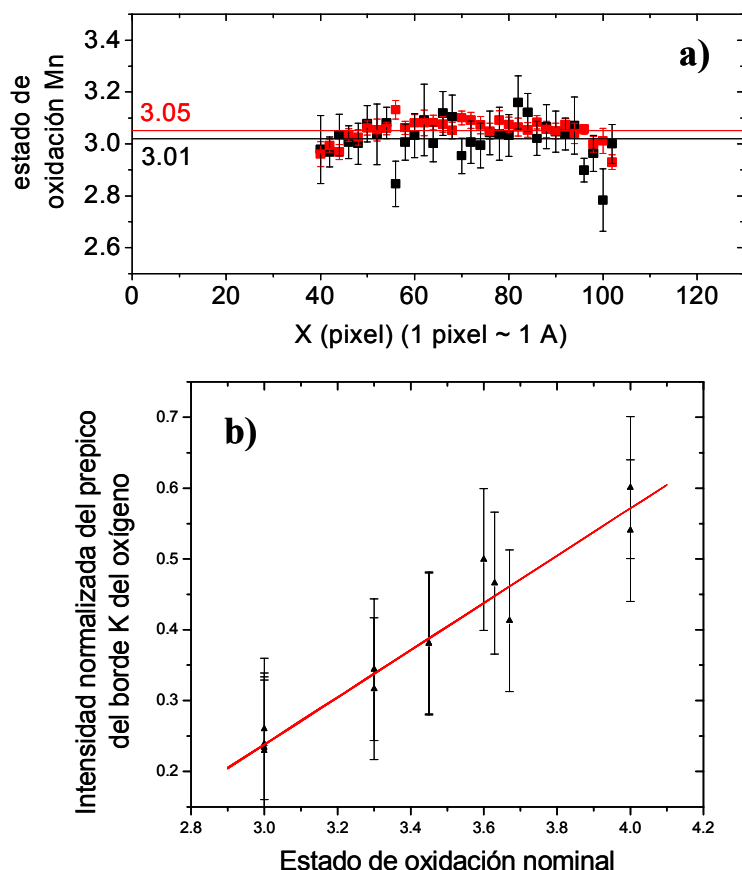


Figura 11. Panel a): Estado de oxidación del Mn de una capa de LMO de la superred ( $\text{LMO}_{17\text{c.u.}}/\text{STO}_{12\text{c.u.}}$ )<sub>8</sub>. Los datos rojos es el resultado de un calibrado de la valencia del Mn en función de la distancia entre el pico del borde K de absorción del oxígeno y el prepico de esta misma transición. Los datos negros son el resultado de la calibración en función de la intensidad del prepico del borde K del O. Este último calibrado se puede consultar en el panel b).

En la figura 11 a) se presentan los resultados de este análisis realizado en una de las películas de LMO de la muestra ( $\text{LMO}_{17\text{c.u.}}/\text{STO}_{12\text{c.u.}}$ )<sub>8</sub>. Los puntos rojos de la figura 11 a) se han obtenido a partir de la diferencia de energía entre el prepico y el pico del borde K del oxígeno, mientras que los puntos negros se obtuvieron a partir de la intensidad normalizada del prepico del borde K del oxígeno. Se puede observar el buen acuerdo entre ambos datos. Las medidas fueron tomadas entre dos interfases y en la dirección perpendicular a esta. Como se puede observar en esta figura la valencia del manganeso se mantiene constante y muy próxima al valor nominal (+3).

### Difracción de rayos X fuera del plano

Para acceder a los parámetros de red de los distintos materiales que componen las superredes se han realizado medidas de rayos X fuera del plano en la línea BM25 del sincrotrón ESRF de Grenoble. Las medidas se han realizado en un difractómetro de seis círculos en configuración vertical que nos permite orientar la muestra de tal forma que se puedan incluir distintos puntos de la red recíproca dentro de la esfera de Ewald. La energía de la radiación incidente se mantuvo en 15 keV, que equivale a una longitud de onda  $\lambda = 0.855 \text{ \AA}$ . El empleo de radiación sincrotrón para este tipo de experimentos es imprescindible, pues el volumen de muestra del que se obtiene información es muy pequeño por lo que es necesario suplir esta carencia con un elevado flujo de fotones. Precisamente ésta es una de las figuras de mérito del sincrotrón ESRF, en la línea BM25 tenemos un haz de rayos X con un brillo de  $10^{12}$  fotones/s.

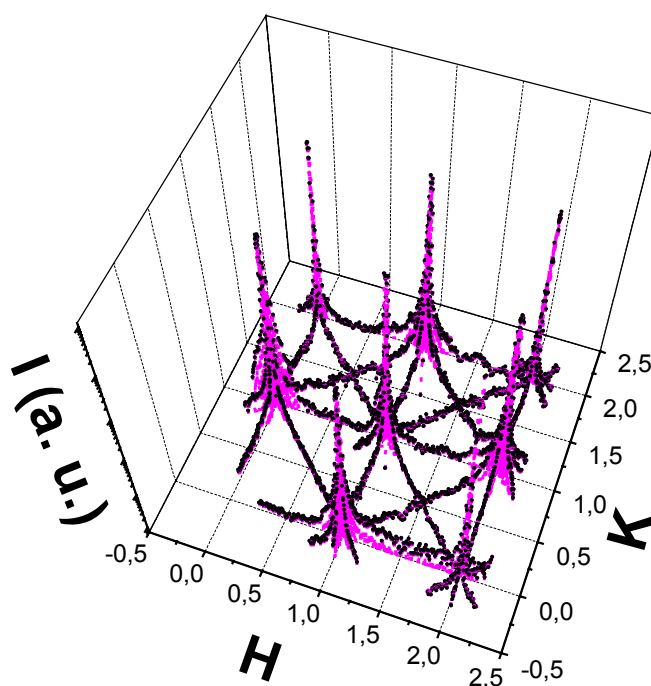


Figura 12: Diferentes barridos en el plano  $L=1$  de la muestra ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{12 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub>.

Se ha realizado un estudio cristalográfico en las muestras ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{12 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub> y ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}}/\text{STO}_{2 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub>. Para alinear las superredes en el difractómetro y calcular la matriz de orientación del cristal se ha usado como referencia el sustrato de STO. Es por este motivo por lo que todas las medidas se presentan en unidades de la red recíproca de dicho material. Las figuras que se presentan a continuación son las más representativas de los resultados encontrados.

En la figura 12 se presenta la exploración completa del plano  $L=1$  de la muestra ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{12 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub>. En este plano se presentan las reflexiones de los dos materiales de la superred, STO (sustrato y capas) y LMO (capas). Todos los picos encontrados son reflexiones debidas al sustrato de STO, por lo que las reflexiones de las películas quedan debajo de estos picos y sólo producen el ensanchamiento de la base de estos.

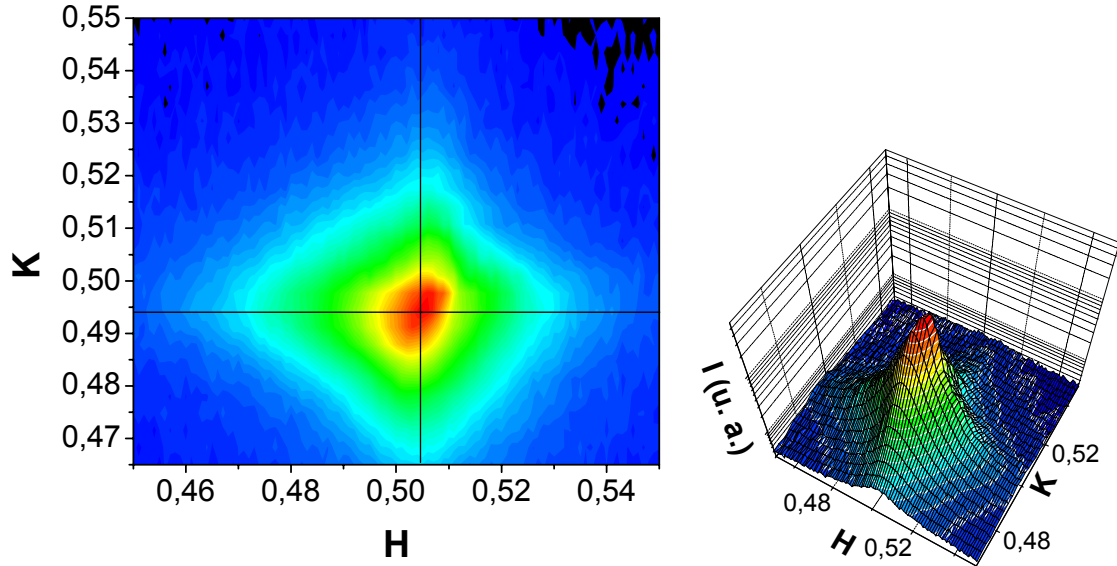


Figura 13: Mapa del espacio recíproco de la muestra ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub> en el punto de la red recíproca (0.5 0.5 1.5).

Puesto que la manganita de lantano presenta una celda unidad  $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}b \times 2c$  explorando los nudos de la red recíproca múltiplos de 0.5 (recuérdese que empleamos como base cristalográfica la celda unidad de STO) podemos acceder de forma independiente a los parámetros de red de este material. En la figura 13 se presenta el mapa del espacio recíproco centrado en torno a (0.5 0.5 1.5) de la muestra ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub>. Es importante notar que el pico no presenta forma esférica sino que posee forma cuadrada. Esto refleja una distribución de distancias a lo largo de las diagonales del cuadrado que dan lugar a una serie de picos que se convolucionan en uno. Del máximo de la convolución obtenemos los parámetros de red promedio. En el caso de la muestra ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub> valen:  $a=3.87 \text{ \AA}$ ,  $b=3.95 \text{ \AA}$  y  $c=3.85 \text{ \AA}$ , mientras que para la muestra ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{12 \text{ c. u.}}$ )<sub>8</sub> se ha encontrado que estos toman un valor prácticamente igual:  $a=3.96 \text{ \AA}$ ,  $b=3.87 \text{ \AA}$  y  $c=3.86 \text{ \AA}$ , aunque de forma adicional se ha encontrado una nueva reflexión a lo largo de la dirección H con idéntico parámetros de red b que la anterior. Los parámetros de red de esta nueva fase son:  $a=3.89 \text{ \AA}$ ,  $b=3.87 \text{ \AA}$  y  $c=3.86 \text{ \AA}$  (ver figura 14).

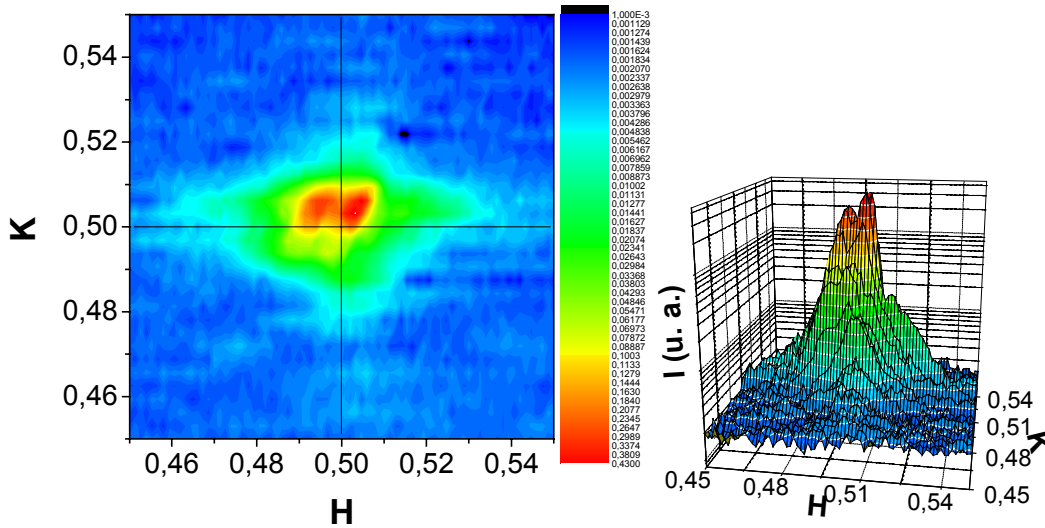


Figura 14: Mapa del espacio recíproco de la muestra (LMO 17 c. u. /STO 12 c. u. )<sub>8</sub> en el punto de la red recíproca (0.5 0.5 1.5).

5. II. c. Caracterización de las propiedades de transporte eléctrico y magnéticas

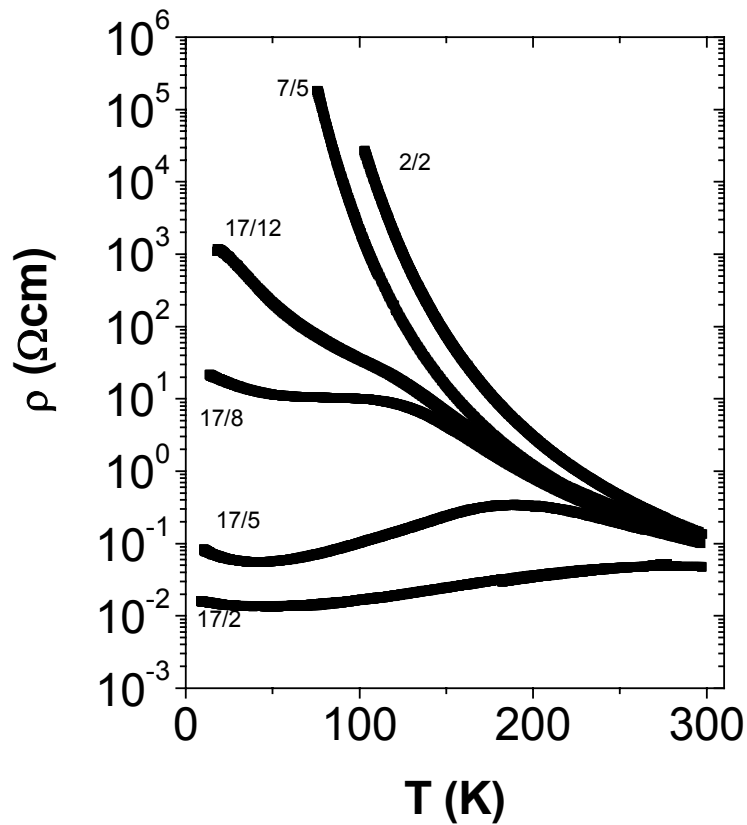


Figura 15: Curvas de resistividad frente a temperatura de las superredes del sistema LMO / STO.

En la figura 15 se muestran las curvas RT del conjunto de superredes de este estudio, junto a cada curva se indican los espesores individuales en celdas unidad de cada material (LMO/STO). Debido a la elevada resistencia que presentan la mayor parte de las muestras, las medidas se han realizado con un electrómetro utilizando un método

de medida de dos puntas con electrodo de guarda. Para calcular la resistividad de las muestras se ha recurrido a la medida de la resistividad a temperatura ambiente con la técnica de Van der Pauw. A partir de estas medidas se ha obtenido un factor geométrico que hemos considerado que es independiente de la temperatura y con el que se ha multiplicado los valores de resistencia obtenidos con el método de dos puntas para obtener la resistividad. Como se puede observar en la figura, todas las muestras presentan similares valores de resistividad a temperatura ambiente. Al descender la temperatura el comportamiento de las heteroestructuras cambia radicalmente de una muestra a otra. Se produce una transición metal aislante con el aumento del espesor relativo de las películas de STO respecto de las películas de LMO.

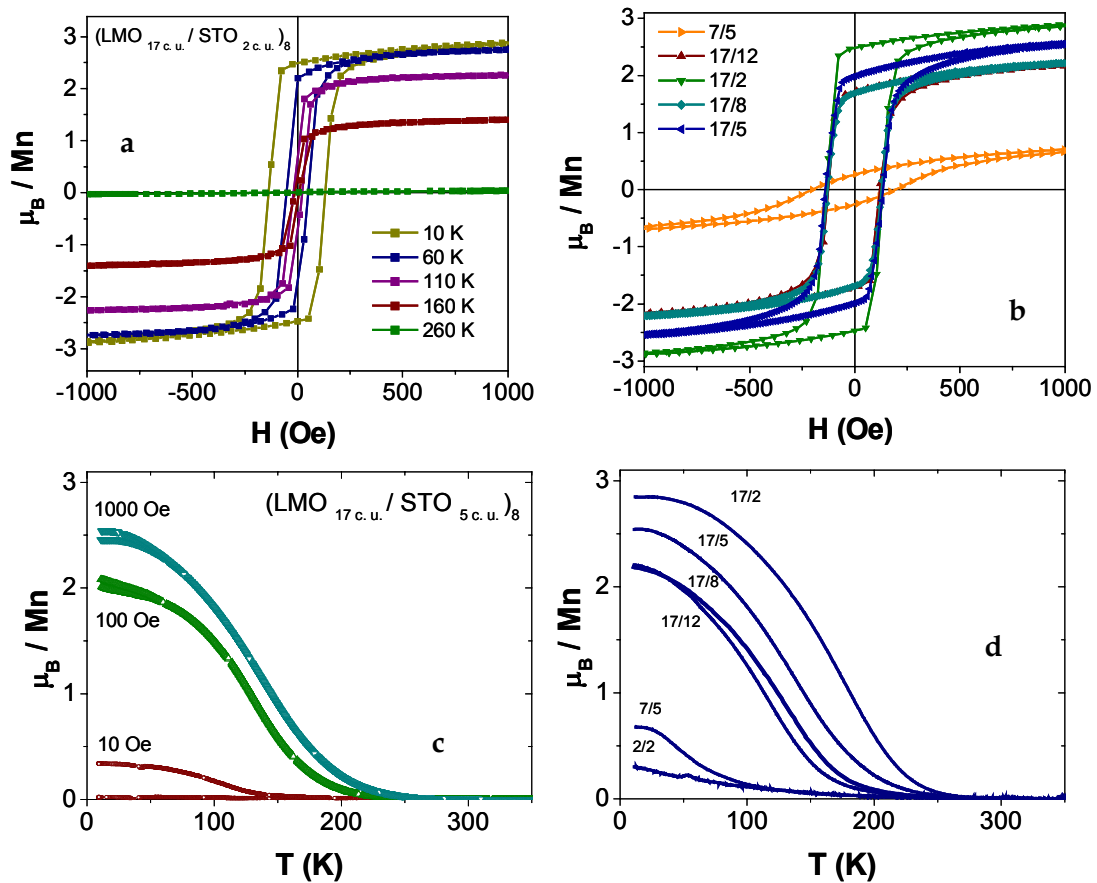
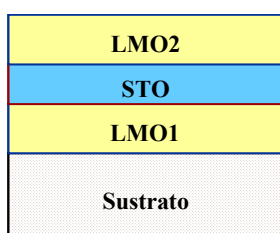


Figura 16. (a): Ciclos de histéresis de la muestra  $(\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c.u.}})_8$  a distintas temperaturas (ver leyenda). (b): Ciclos de histéresis a 10 K de las superredes  $(\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c.u.}})_8$ ,  $(\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{5 \text{ c.u.}})_8$ ,  $(\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{8 \text{ c.u.}})_8$ ,  $(\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{12 \text{ c.u.}})_8$  y  $(\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{20 \text{ c.u.}})_8$  (según aumenta la imanación de saturación). (c): Curvas  $M(T)$  (ZFC y FC) de la muestra  $(\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{5 \text{ c.u.}})_8$  a distintos campos. (d): Curvas  $M(T)$  enfriadas con campo de 1000 Oe de todas las superredes del sistema.

Las propiedades magnéticas del sistema LMO/STO se han caracterizado mediante medidas de ciclos de histéresis, a distintas temperaturas (ver panel a de la figura 16), y

curvas de imanación frente a temperatura a distintos campos magnéticos y condiciones de enfriamiento (panel c de la figura 16). Todas las muestras presentan carácter ferromagnético, a excepción de la muestra de composición (LMO<sub>2 c. u.</sub> / STO<sub>2 c. u.</sub>)<sub>30</sub>, que no presenta las típicas curvas asociadas a un material ferromagnético. En el panel b de la figura 16 se han representado los ciclos a 10 K de todas las muestras, a excepción del de la muestra (LMO<sub>2 c. u.</sub> / STO<sub>2 c. u.</sub>)<sub>30</sub>. En esta representación se aprecia una disminución de la imanación de saturación al aumentar el espesor relativo de las películas de STO frente a las de LMO. Además se puede observar en esta figura que no hay apenas cambio en el campo coercitivo en los ciclos de las distintas superredes. Para evaluar los cambios en la temperatura de Curie de las muestras, se han representado de forma conjunta las curvas de magnetización en función de la temperatura realizadas enfriando en un campo de 1000 Oe (ver panel d de la figura 16). Nótese que la T<sub>C</sub> de las muestras disminuye al aumentar el espesor relativo del STO frente al espesor de LMO. En esta figura también se puede apreciar como la muestra (LMO<sub>2 c. u.</sub> / STO<sub>2 c. u.</sub>)<sub>8</sub> no presenta transición ferromagnética.

### **Bicapas, tricapas y películas delgadas**



Muestra	t <sub>LMO1</sub>	t <sub>STO</sub>	t <sub>LMO2</sub>	sustrato
lmo8a	22			STO
bls2a	17	12		STO
tlsl2a	17	12	17	STO
bls3a	17	2		STO
tlsl3a	17	2	17	STO

Tabla 2: Descripción de las bicapas y tricapas del sistema LMO / STO

El problema asociado a la presencia de una contribución interfacial a las propiedades macroscópicas del sistema LMO / STO, se ha abordado mediante una diferente metodología. Esta consiste en una serie de experimentos en los que se ha crecido diferentes muestras (una película delgada, dos bicapas y dos tricapas) que nos sirven para reproducir las propiedades de las diferentes capas que constituyen la superred y los efectos del apilamiento de los diferentes materiales y de la propia estructura de

superred. Puesto que ya se han descrito con detalle las medidas realizadas para caracterizar la estructura y las propiedades eléctricas y magnéticas en el apartado de superredes, aquí simplemente vamos a resaltar los resultados más relevantes de esta caracterización. En la tabla 2 se recogen los detalles de las muestras crecidas para este estudio.

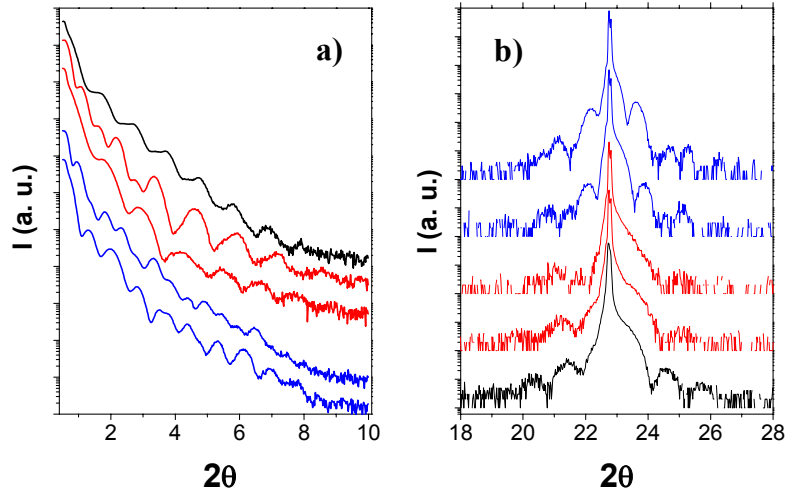


Figura 17. (a): Medidas de reflectividad de rayos X. De abajo arriba se presentan los resultados de las muestras: ( $\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{12 \text{ c.u.}}$ ), ( $\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{12 \text{ c.u.}} / \text{LMO}_{17 \text{ c.u.}}$ ), ( $\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c.u.}}$ ), ( $\text{LMO}_{17 \text{ c.u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c.u.}} / \text{LMO}_{17 \text{ c.u.}}$ ) y ( $\text{LMO}_{22 \text{ c.u.}}$ ). (b): Medidas de difracción de rayos X de ángulo alto. Se presentan los datos de las mismas muestras ordenados esta vez arriba abajo.

Observando las medidas de rayos X, reflectividad (figura 17 a) y ángulo alto (figura 17 b), se puede establecer que las heteroestructuras presentan una estructura con películas planas, donde el crecimiento epitaxial da lugar a interfaces química y estructuralmente coherentes.

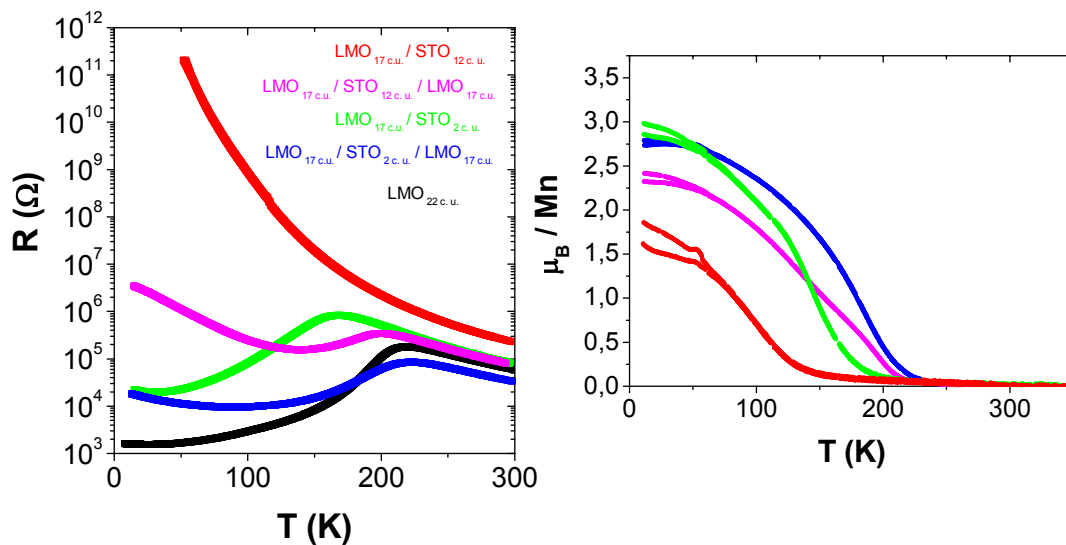


Figura 18: Variación de la resistencia en función de la temperatura y de la magnetización en función de la temperatura de las bicapas y tricapas LMO / STO. La composición de cada muestra se puede consultar en la leyenda. El código de colores es el mismo en los dos paneles.



En los dos paneles de la figura 18 se pueden observar las medidas magnéticas y de transporte a partir de las que se han obtenido  $T_C$ ,  $T_P$  y  $\mu_B / Mn$ . La magnetización por átomo de manganeso se ha obtenido a partir de la extrapolación a 0 K de la curva  $M(T)$  enfriada con un campo de 1000 Oe, mientras que la  $T_C$  resulta de extrapolar a magnetización cero la máxima pendiente de esta misma curva. Todos los datos correspondientes al estudio de las propiedades magnéticas y de transporte a aparecen recogidos en la tabla 3. Mediante la medida de curvas de resistividad y magnetización en función de la temperatura se ha comprobado que:

- Todas las muestras son ferromagnéticas con temperaturas de Curie que varían entre 220 y 140 K e imanación de saturación que van desde 3 a 1.9 magnetones de Bohr por átomo de manganeso. La muestra con mayor temperatura de Curie es la tricapa ( $LMO_{17 \text{ c. u.}} / STO_{2 \text{ c. u.}} / LMO_{17 \text{ c. u.}}$ ) y la que mayor magnetización por átomo de manganeso presenta es la bicapa ( $LMO_{17 \text{ c. u.}} / STO_{2 \text{ c. u.}}$ ). Por el contrario la bicapa ( $LMO_{17 \text{ c. u.}} / STO_{12 \text{ c. u.}}$ ) presenta la menor  $T_C$  y la menor magnetización de todas.
- La bicapa ( $LMO_{17 \text{ c. u.}} / STO_{12 \text{ c. u.}}$ ) es aislante en todo el rango de temperaturas medido. El resto de las muestras presentan una transición metal aislante en un rango de temperaturas entre 222 K y 168 K, estas temperaturas son las correspondientes a las muestras ( $LMO_{17 \text{ c. u.}} / STO_{2 \text{ c. u.}} / LMO_{17 \text{ c. u.}}$ ) y ( $LMO_{17 \text{ c. u.}} / STO_{12 \text{ c. u.}}$ ) respectivamente.

	$T_C$	$T_P$	$\mu_B / Mn$
Película delgada 22 c. u. lmo8a	<b>212</b>	<b>219</b>	<b>1.9</b>
Bicapa 17 / 2 (c. u.) bls3a	<b>180</b>	<b>168</b>	<b>3</b>
Tricapa 17 / 2 / 17 (c. u.) tls3a	<b>216</b>	<b>222</b>	<b>2,79</b>
Superred 17 / 2 (c. u.) sls88a	<b>226</b>	<b>280</b>	<b>2,85</b>
Bicapa 17 / 12 (c. u.) bls2a	<b>140</b>	<b>Aislante</b>	<b>1.9</b>
Tricapa 17 / 12 / 17 (c. u.) tls2a	<b>213</b>	<b>200</b>	<b>2,41</b>
Superred 17 / 12 (c. u.) sls86a	<b>162</b>	<b>Aislante</b>	<b>2,21</b>

Tabla 3: Principales resultados experimentales obtenidos en la caracterización del transporte eléctrico y del magnetismo de las muestras lmo8a, bls2a, tls2a, bls3a y tls3a. Se presentan también los resultados obtenidos en las superredes de la misma composición.

### 5. III. Discusión

El orden orbital de largo alcance presente en los compuestos  $\text{LaMnO}_3$  es comúnmente asociado a una inestabilidad del sistema de tipo Jahn-Teller resultado de la degeneración de los orbitales  $e_g$  del manganeso [19-21]. El diagrama energético de ocupación orbital de los electrones 3d en este compuesto se describe mediante tres orbitales  $t_{2g}$  situados en un nivel más bajo de energía que dos orbitales  $e_g$ , puesto que la acción del campo cristalino, producido por la coordinación octahédrica del manganeso con los oxígenos vecinos, provoca la ruptura de la degeneración de los cinco orbitales d del átomo de manganeso. Los tres orbitales  $t_{2g}$  están ocupados por un electrón cada uno y mediante un fuerte acoplamiento de canje de Hund los spines de estos electrones se encuentran alineados paralelamente dando lugar a un estado de spin  $S = 3/2$ . En el LMO el Mn presenta una configuración electrónica  $d^4$  por lo que un electrón adicional ocupa un orbital  $e_g$ . Este se encuentra localizado en las posiciones atómicas y mediante una interacción de canje de Hund se acopla paralelamente con los tres electrones de los orbitales  $t_{2g}$  dando lugar a un spin total  $S=2$ . Si consideramos que los orbitales  $e_g$  presentan un mismo valor de energía, el sistema es inestable ante una distorsión que podría romper dicha degeneración y que se conoce como efecto Jahn-Teller [22]. La cantidad de energía necesaria para que esto se produzca queda por tanto determinada por el balance entre la reducción de energía electrónica producida por la ruptura de la degeneración de los orbitales  $e_g$  y el aumento de energía elástica de la red asociado a la distorsión. Mediante medidas de difracción de neutrones se ha comprobado que en la manganita de lantano esta competición entre energías da lugar a una fase distorsionada donde queda favorecido el desplazamiento de los oxígenos en el plano  $xy$ , ver figura 19 a) [23]. Por encima de 750 K esta distorsión desaparece tendiendo a una estructura pseudocúbica donde se mantiene cierta inclinación entre los octaedros  $\text{MnO}_6$ . Asimismo, el orden orbital ha sido observado en el LMO mediante dispersión resonante de rayos X en el borde K del manganeso y se ha encontrado que por encima de la temperatura de Neel disminuye y por encima de 750 K se funde a la vez que se produce la transición a la fase pseudocúbica [24].

En los óxidos de metales de transición 3d el orden orbital, y por lo tanto la causa primaria del estado fundamental aislante y antiferromagnético tipo A en la manganita

de lantano, se explica a través de dos escenarios [25]. El primero de ellos está basado en un modelo puramente electrónico donde el estado antiferromagnético tipo A es una manifestación de la anisotropía en la interacción de supercanje, debido al orden orbital, que es ferromagnética en el plano y antiferromagnética fuera de él (figura 19 b)). Las propiedades eléctricas quedan dominadas entonces por una fuerte interacción electrón-electrón de naturaleza coulombiana, que conduce a la localización de los electrones  $e_g$  a través de la formación de un gap de Mott-Hubbard [26]. Este estado se conoce como aislante de Mott o de transferencia de carga. El otro escenario plausible introduce un acoplamiento fuerte electrón-fonón a través de una distorsión Jahn-Teller cooperativa como responsable del desdoblamiento del orbital  $e_g$  y por lo tanto la localización electrónica, el orden antiferromagnético tipo A y en definitiva el orden orbital [27].

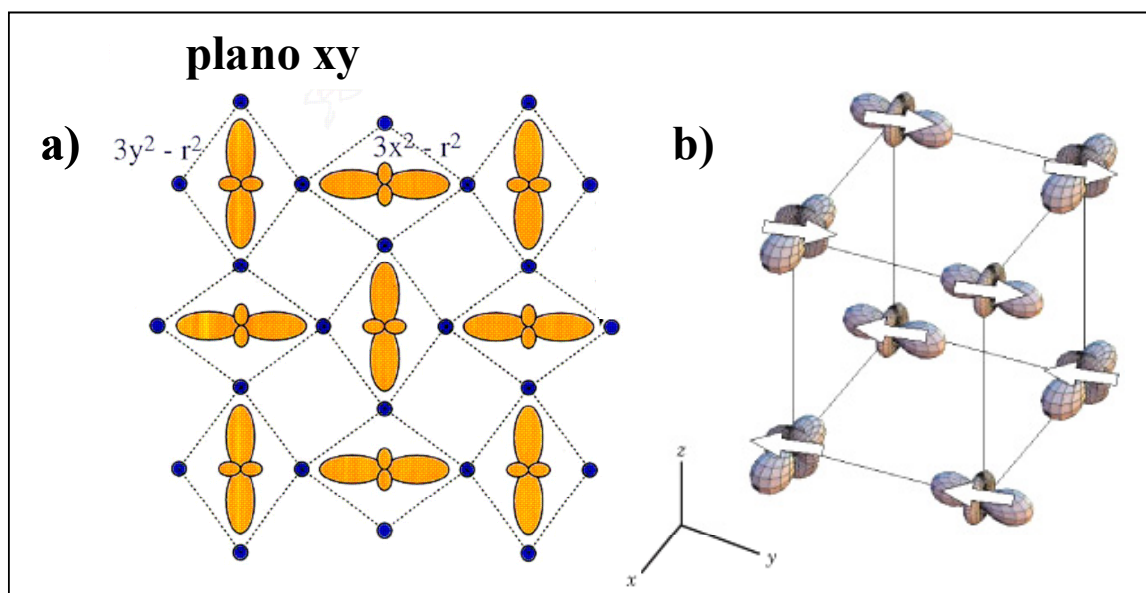


Figura 19. (a): Ilustración del orden orbital presente en la manganita de lantano en el plano xy. (b) Orden antiferromagnético tipo A característico del LMO. La figura b) han sido tomadas de la referencia [32]

Más allá de estas consideraciones la manganita de lantano en su estado de volumen es un aislante antiferromagnético de tipo A, es decir, presenta sus espines alineados paralelamente en el plano xy y antiparalelamente a lo largo de la dirección z (figura 19 b)). Este tipo de orden independientemente de su origen principal es un orden débil sobre el que un estímulo externo puede actuar dando lugar a un cambio dramático de las propiedades macroscópicas del compuesto. Existen distintos ejemplos que dan cuenta de esta posibilidad. Cálculos teóricos han predicho que una tensión epitaxial uniaxial del 2 % puede cambiar el orden magnético en capas a un orden antiferromagnético puro de tipo G. Este cambio induciría importantes cambios en la estructura de bandas del compuesto así como en el espectro de conductividad óptica

[28]. También se han reportado datos experimentales que ilustran una transición metal aislante, mediado por la ruptura de la degeneración Jahn-Teller, e inducida mediante presión isostática [29]. En este mismo trabajo se observa un estado aislante en ausencia de distorsión Jahn-Teller, lo que sugiere la importancia de las correlaciones electrón-electrón en los mecanismos de localización en este compuesto.

En resumen, el estado fundamental de la manganita de lantano se puede explicar a través de dos escenarios diferentes: la distorsión Jahn-Teller y las correlaciones electrón-electrón. Todavía se mantiene abierta la discusión acerca de la contribución dominante en el mecanismo que da lugar al orden orbital, al antiferromagnetismo y a la localización electrónica observada en el LMO, y acerca de la relación entre las dos contribuciones.

Nosotros hemos encontrado fases metálicas y ferromagnéticas en películas muy delgadas y superredes, que presentan importantes distorsiones estructurales. Por otra parte aunque se conoce que el LMO puede crecer con deficiencia catiónica y ello produce fases ferromagnéticas con distintas estructuras (ver tabla 4, situada al final de la discusión), las medidas de EELS muestran que en nuestras superredes el manganeso se presenta, si no totalmente al menos mayoritariamente, como  $\text{Mn}^{3+}$ , de lo que se puede deducir que el compuesto crece manteniendo la estequiometría nominal. Para poder excluir definitivamente la presencia de  $\text{Mn}^{4+}$  se han solicitado experimentos de dicroísmo y absorción resonante de rayos X con radiación sincrotrón en el ESRF. Estos experimentos nos permitirán evaluar la presencia de  $\text{Mn}^{4+}$ , y si ésta existiera (nuestros datos actuales apuntan a un valor máximo del 5 %), elucidar si su distribución es homogénea en la capa o por el contrario si su presencia se limita al plano interfacial. Con los datos a nuestro alcance parece que nos encontramos ante una fase distorsionada en ausencia de  $\text{Mn}^{4+}$  que es metálica y ferromagnética, lo que representa un resultado nuevo e intrigante.

Proponemos dos posibles escenarios para su explicación:

- A. Supresión de la distorsión Jahn-Teller. Dentro del espíritu de la separación de fases [30, 31], parece plausible la nucleación de una fase ferromagnética con parecida energía del estado fundamental como consecuencia del patrón de

crecimiento impuesto por el STO. Esta fase nuclearía tomando como “plantilla” los planos atómicos del STO donde los oxígenos se encuentran equidistantes entre titanios. Las manganitas son compuestos en los que una pequeña perturbación (tensión epitaxial, transferencia de carga, ...) produce un sustancial cambio en las propiedades electrónicas del material. Normalmente la separación de fases es producida por una competición entre dos estados químicamente homogéneos, entre los que no tiene porque existir un cambio en la densidad electrónica del sistema. La nucleación de una fase con tendencia a una correlación ferromagnética-metálica o antiferromagnética-aislante es debida a la fuerte correlación entre los grados de libertad (carga, orbital o espin). En la figura 20 a) se ilustra la supresión de la distorsión Jahn-Teller mediante la nucleación de una fase donde el desplazamiento de los oxígenos se ha eliminado (figura 20 b)). Como se puede ver en la figura 20 c) la nucleación de esta fase conduciría a la degeneración de los orbitales  $e_g$ .

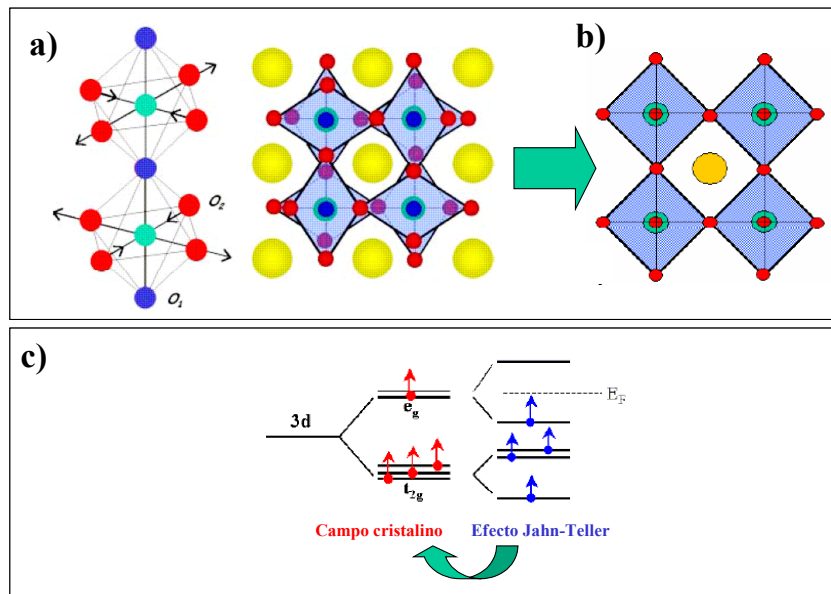


Figura 20: Ilustración de la relajación de la distorsión Jahn-Teller (a y b) y su efecto en el diagrama de ocupación orbital. Las figuras a) y b) han sido tomadas de la referencia [34]

- B. Disminución de la fuerza de correlación electrónica ( $\Delta/W$ ). La fuerza de correlación electrónica en los aislantes de transferencia de carga viene determinada por el termino de transferencia de carga ( $\Delta$ ) y el ancho de banda ( $W$ ). La primera de estas energías esta directamente relacionado con el potencial de Madelung, por lo que tiende a estabilizar el estado iónico fundamental. En los óxidos de metales de transición los cambios en este término se producen generalmente a través de cambios en el llenado del orbital d del metal de

transición. Un aumento del término  $\Delta$  aumenta la separación entre la banda p del anión y la banda d del metal de transición. El ancho de banda ( $W$ ) por el contrario, es una energía que tiende a estabilizar la fase metálica puesto que esta directamente relacionada con el grado de localización electrónica y por lo tanto con la movilidad del electrón en la banda. En bandas muy estrechas tanto la movilidad del electrón como el grado de solapamiento de los orbitales será bajo y tendremos una mayor tendencia a la localización electrónica. Cuando  $W$  aumenta tendremos la situación contraria y tendremos estados extendidos donde el electrón pueda desplazarse con facilidad. El cambio en la anchura de banda es proporcional al  $\cos^2(\theta)$ , siendo  $\theta$  el ángulo de enlace Mn-O-Mn, por lo que esta directamente relacionado con las distorsiones estructurales a través de la rotación de los octaedros ( $\text{MnO}_6$ ) en el plano.  $W$  toma un valor máximo cuando todos los manganesos y oxígenos se encuentran perfectamente alineados. En nuestras muestras no parece existir un cambio en el término de transferencia de carga, puesto que el número de portadores se mantiene constante. La nucleación de una fase de la mangánita de lantano donde los octaedros no se encuentren inclinados (figura 21 b)) produciría un aumento en el ancho de banda ( $W$ ) posibilitando el solapamiento del orbital p del oxígeno con el orbital d del manganeso (nótese que este se encuentra desdoblado por repulsiones coulombianas) (figura 21 c). La alineación de los octaedros posibilita la ruptura del orden orbital y antiferromagnético.

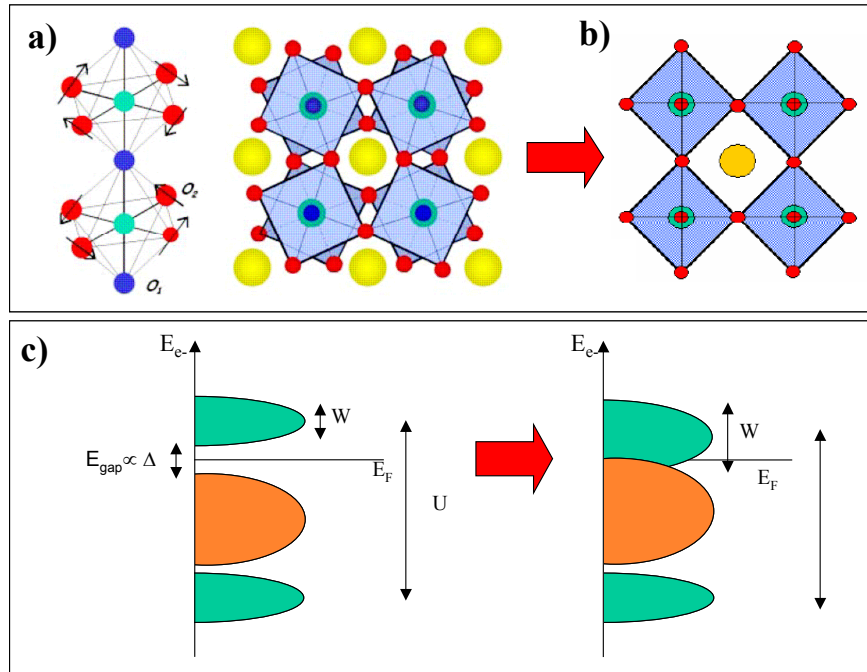


Figura 21: Ilustración del cambio en la inclinación de los octahedros y su posible influencia en el diagrama de bandas del compuesto. Las figuras a) y b) han sido tomadas de la referencia [34]

En las superredes del sistema LMO / STO la diferente proporción de espesores de las capas de STO y LMO, induce la nucleación de diferentes fases en la película de LMO. De los datos estructurales podemos establecer que 17 celdas unidad de LMO crecidas sobre el sustrato (o capas de STO estructuralmente relajadas) son suficientes para que en estas películas nucleen dos fases, a lo largo de la dirección de crecimiento, con parámetros de red distintos:

- (LMO)<sub>2</sub>:  $a=3.87$  Å,  $b= 3.89$  Å y  $c= 3.86$  Å. Fase de LMO fuertemente distorsionada al nuclear sobre STO de volumen. Esta fase se hace desfavorable energéticamente al alcanzar un espesor crítico.
- (LMO)<sub>1</sub>:  $a=3.87$  Å,  $b= 3.96$  Å y  $c= 3.86$  Å. Fase segregada de la anterior debido a la inestabilidad de la fase (LMO)<sub>2</sub>.

De esta forma en las superredes con 17 celdas unidad de LMO, donde las películas de STO presentan un espesor delgado, las capas de STO crecen tensionadas con los parámetros de red de la fase (LMO)<sub>1</sub> y una distorsión ortorrómbica. Este es el caso de la muestra (LMO<sub>17c.u.</sub>/STO<sub>2c.u.</sub>)<sub>8</sub> donde todas las capas de LMO y de STO son homogéneas estructuralmente, con la excepción de la primera película de LMO, que al ser depositada directamente sobre el sustrato (ver figura 22) presenta las fases (LMO)<sub>2</sub> y (LMO)<sub>1</sub>. Sin embargo, en la superred (LMO<sub>17 c. u.</sub> /STO<sub>12 c. u.</sub>)<sub>8</sub> (ver figura 22), al aumentar el espesor de la capa de STO, se produce una relajación en la estructura del

STO, provocando que la primera fase que nuclea en la siguiente capa de LMO, inducida por la película de STO gruesa, sea la fase fuertemente distorsionada (fase  $(\text{LMO})_2$ ). En la superred  $(\text{LMO}_{2 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c. u.}})_8$  debido al reducido espesor de las películas de LMO no se produce la segregación de la fase  $(\text{LMO})_1$  y por lo tanto esta superred es homogénea. Mediante experimentos con EELS hemos visto que en las superredes  $(\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c. u.}})_8$  y  $(\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{12 \text{ c. u.}})_8$ , las películas de STO presentan un estado diferente, en la primera el Ti principalmente presenta un estado de oxidación  $3+$ , mientras que en la segunda el estado de oxidación de toda la capa es  $4+$ . Este resultado evidencia la diferente naturaleza del STO en las dos superredes.

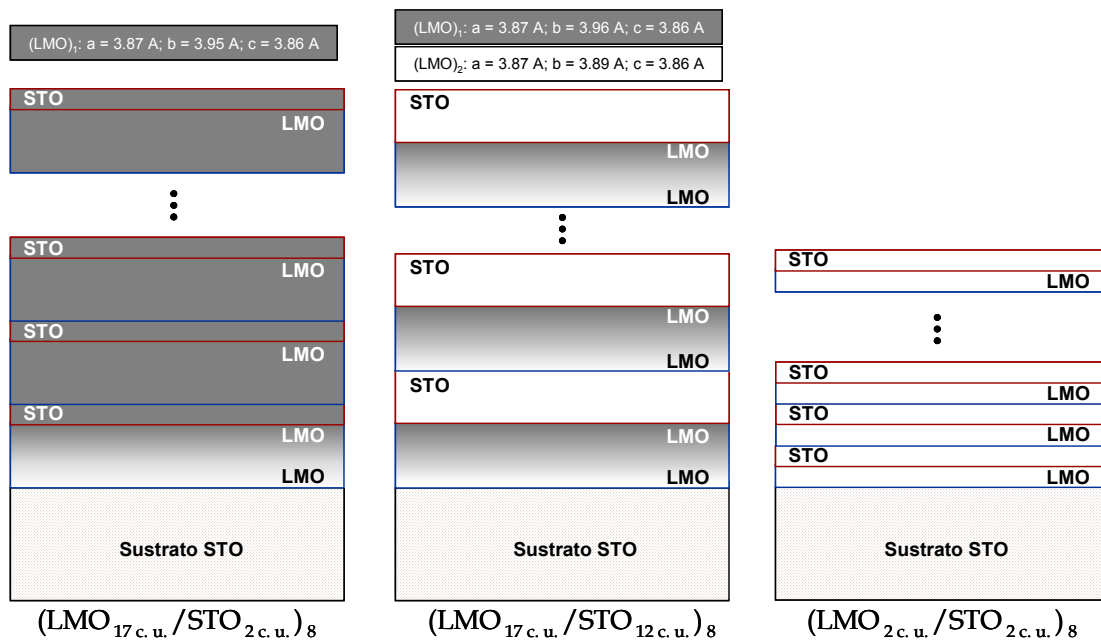


Figura 22: Ilustración del efecto de la segregación de fases en las superredes  $(\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c. u.}})_8$ ,  $(\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{12 \text{ c. u.}})_8$  y  $(\text{LMO}_{2 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{2 \text{ c. u.}})_8$ . En las capas de LMO el color blanco representa fases fuertemente distorsionadas, y el color gris la fase del LMO donde se ha relajado parcialmente esa distorsión. Por el contrario, en las capas de STO el color blanco representa relajación de la tensión epitaxial (parámetros de red del volumen) mientras que el color gris supone tensión epitaxial inducida por la fase  $(\text{LMO})_1$ . Los parámetros de red medidos se pueden consultar en la parte superior de la figura.

En la figura 23 se ha representado la variación sistemática de la magnetización por átomo de manganeso (panel a)) y la temperatura de Curie,  $T_C$ , (panel b)) en función del espesor de las capas de STO relativo al de las capas de LMO. Asimismo en el panel b) de esta figura se ha representado la temperatura de transición metal aislante,  $T_P$ , obtenida a partir de las curvas de resistividad frente a temperatura. En ambas figuras se evidencia el efecto de la diferente proporción relativa de los dos materiales en las propiedades magnéticas y de transporte electrónico de las superredes de este sistema. En vista de estos resultados, las dos fases que hemos propuesto en el párrafo anterior



presentan un comportamiento magnético y eléctrico distinto. Parece claro que en la superred  $(\text{LMO}_{2\text{c.u.}}/\text{STO}_{2\text{c.u.}})_8$  solamente nuclea  $(\text{LMO})_2$ , por lo que esta fase es aislante y no ferromagnética. En la superred  $(\text{LMO}_{7\text{c.u.}}/\text{STO}_{5\text{c.u.}})_8$ , y debido al mismo efecto, el magnetismo es residual y la temperatura de transición magnética se deprime consecuentemente. Cuando el espesor de LMO es mayor que el espesor crítico a partir del cual la fase  $(\text{LMO})_2$  se hace inestable, se produce la nucleación de la fase  $(\text{LMO})_1$ , que es ferromagnética y metálica. Al disminuir el espesor de las capas de STO aumenta la fracción relativa de volumen de la fase  $(\text{LMO})_1$  respecto de  $(\text{LMO})_2$ , aumentando la magnetización y la temperatura de transición magnética. En última instancia, cuando el espesor de STO es dos celdas unidad, únicamente hay presencia de la fase  $(\text{LMO})_1$  y por lo tanto el máximo valor de magnetización y de  $T_C$ .

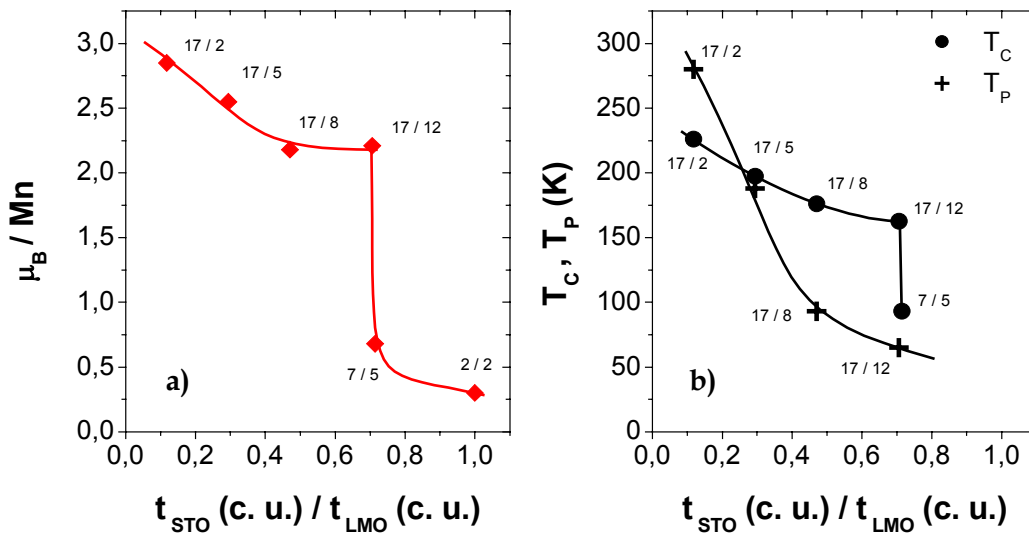


Figura 23. Panel a): Imanación de saturación de las distintas superredes de este estudio en función del espesor relativo STO/LMO. El valor se ha obtenido a partir de la extrapolación a 0 K de las curvas  $M(T)$  enfriadas con un campo de 1000 Oe. Panel b): Los puntos redondos representan la temperatura de transición magnética de las superredes. La  $T_C$  ha sido obtenida como resultado de extrapolar a magnetización cero la máxima pendiente de las curvas  $M(T)$  enfriadas con un campo de 1000 Oe. Las espas representan la temperatura de transición metal aislante ( $T_P$ ) obtenidas a partir de las curvas  $R(T)$

Para explorar un posible efecto de la interfase en las propiedades que estamos analizando, en la figura 24 se ha representado la  $T_C$  (panel a), la  $T_P$  (panel b) y la magnetización por átomo de manganeso (panel c), de las superredes, bicapas, tricapas y la película delgada de LMO en función del espesor de la capa de STO depositada (nótese que los datos correspondientes a la película delgada de LMO se han representado como una línea horizontal en los tres paneles). En vista de los datos de magnetización se puede establecer que existe un efecto de la interfase sobre el magnetismo de las muestras pues tanto la bicapa, como la tricapa y la superred con dos

celdas unidad de STO aumentan la magnetización hasta aproximadamente  $2.75 \mu_B/\text{Mn}$  con respecto a la película delgada de LMO donde la magnetización vale  $1.9 \mu_B/\text{Mn}$ . La reducción de la magnetización que se observa en la bicapa ( $\text{LMO}_{17 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{12 \text{ c. u.}}$ ) con respecto a la superred de la misma composición nominal, puede ser debida a que la primera interfase de la bicapa es distinta a la de la superred ya que está crecida directamente sobre el sustrato. Debido a la variación en el espesor del STO y el LMO, y por lo tanto del volumen relativo de las fases  $(\text{LMO})_1$  y  $(\text{LMO})_2$ , la magnetización de las muestras con 12 celdas unidad de STO aumenta desde  $1.9 \mu_B/\text{Mn}$  de la bicapa, hasta  $2.4 \mu_B/\text{Mn}$  en la tricapa. El efecto observado en la magnetización de las muestras con 12 celdas unidad de STO, se evidencia también en la temperatura de transición magnética, donde la  $T_C$  cambia desde 140 K hasta 216 K, y en la temperatura de transición metal-aislante, donde tanto la bicapa como la superred presentan carácter aislante. Sin embargo el efecto que produce en la  $T_C$  y en la  $T_P$  la reducción del espesor de las capas de STO difiere del efecto encontrado en la magnetización. Para estas muestras el valor de temperatura de transición ( $T_C$  y  $T_P$ ) más elevado lo presenta la superred ( $T_C=226$  K y  $T_P=280$  K), a continuación la tricapa ( $T_C=216$  K y  $T_P=222$  K) y por último la bicapa ( $T_C=180$  K y  $T_P=168$  K). Una posible explicación sería a través de un efecto de acoplamiento magnético que provocaría un aumento del ancho de banda y por tanto de  $T_C$  y de  $T_P$ , así como una disminución de resistividad. Este resultado evidencia la contribución de la interfase a las propiedades macroscópicas de las muestras, pero además sugiere que en las capas delgadas de STO (2 celdas unidad), donde existe una fuerte distorsión provocada por la tensión epitaxial que produce la fase  $(\text{LMO})_1$  y donde hemos visto que el Ti es mayoritariamente  $3+$  existe una metalicidad inducida que permite el acoplamiento magnético. El hecho de que tanto el Mn como el Ti presenten estado de oxidación  $3+$ , sugiere que no hay transferencia de carga desde el LMO al STO, sino que la diferente carga de los planos  $(\text{LaO})^+$  y  $(\text{TiO}_2)^0$  provoca un desajuste de polaridad en la secuencia de apilamiento de los planos atómicos de la manera propuesta por Hwang y colaboradores [2, 3], dando lugar al dopado con electrones del STO en las superredes donde su espesor nominal es de dos celdas unidad.

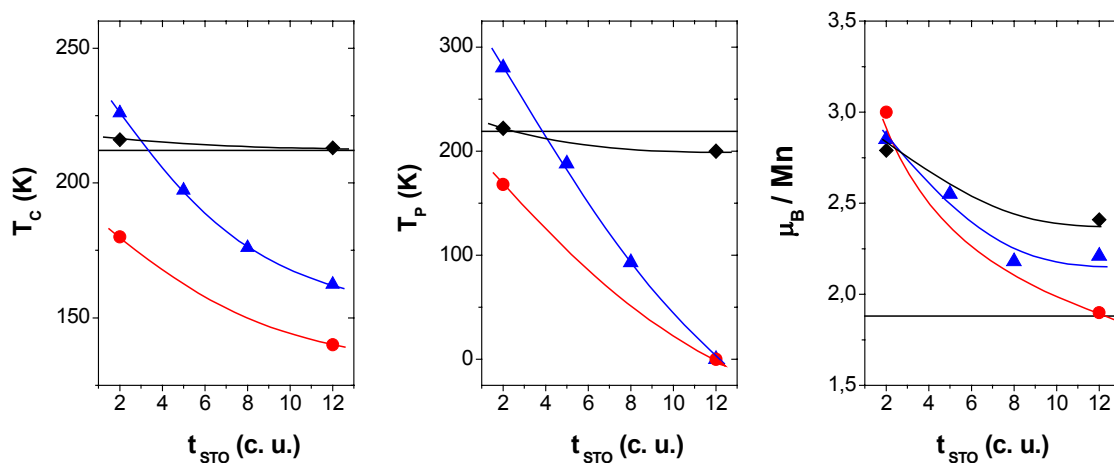


Figura 24. Variación de la temperatura de transición magnética ( $T_C$ ), temperatura de transición metal-aislante ( $T_P$ ) y magnetización ( $\mu_B/Mn$ ) en función del espesor de STO. Los círculos representan bicapas, los rombos tricapas y los triángulos superredes. Los valores obtenidos para la película delgada de LMO se han representado como líneas horizontales.

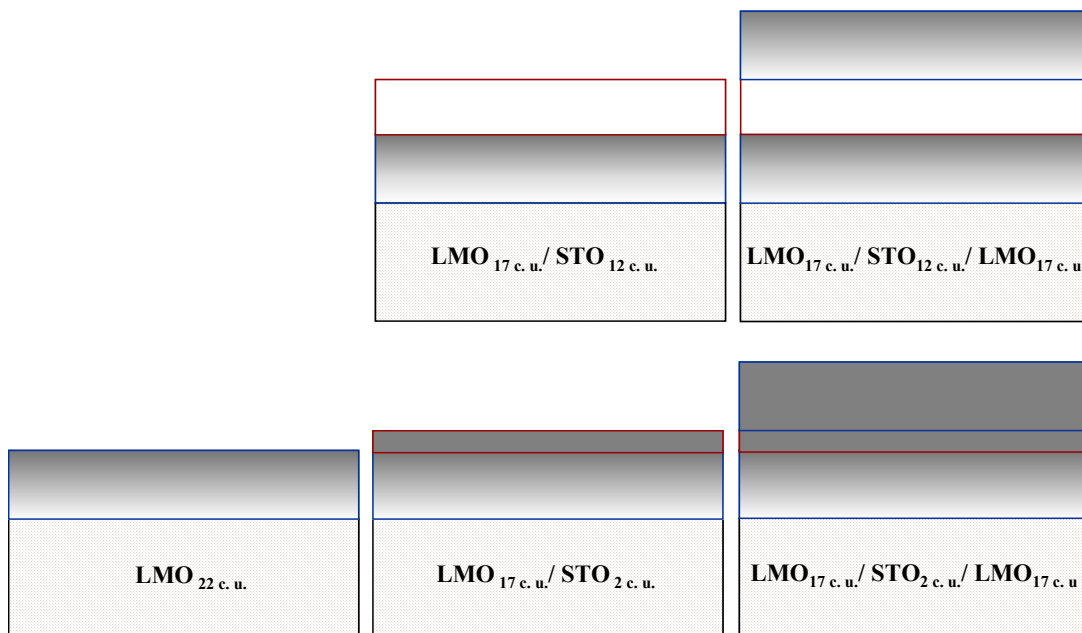


Figura 25: Ilustración del efecto de tensión epitaxial en bicapas y tricapas.

## 5. IV. Conclusiones

- Hemos encontrado que en las capas de LMO de las muestras del sistema LMO / STO existe la nucleación de dos fases diferentes. La primera de ellas, a la que hemos denominado  $(\text{LMO})_1$ , es una fase ferromagnética - metálica y sus parámetros de red valen  $a=3.87 \text{ \AA}$ ,  $b=3.96 \text{ \AA}$  y  $c=3.86 \text{ \AA}$ . La fase denominada  $(\text{LMO})_2$  es una fase no ferromagnética - aislante y presenta una estructura con parámetros de red  $a=3.87 \text{ \AA}$ ,  $b=3.89 \text{ \AA}$  y  $c=3.86 \text{ \AA}$ . Las dos fases son homogéneas química y electrónicamente, donde el Mn presenta mayoritariamente un estado de oxidación 3+. El hallazgo de una fase ferromagnética y metálica es un resultado novedoso, pues de forma general en las manganitas el proceso de conducción y el estado metálico está asociado a huecos en la banda d del metal de transición ( $\text{Mn}^{4+}$ ) necesarios para poder establecer el mecanismo de doble canje entre manganesos y oxígenos. La nucleación preferente de una u otra fase viene mediada por el grado de tensión epitaxial, que determina el tipo de reconstrucción electrónica inducida en la interfase LMO / STO. La reconstrucción electrónica se produce mediante variaciones en la densidad electrónica y modificaciones de los parámetros de interacción electrónicos, el ancho de banda y la degeneración orbital. Con los datos que manejamos hasta el momento, planteamos como posible escenario para explicar la naturaleza del orden presente en la fase  $(\text{LMO})_1$ :
  1. La degeneración de los orbitales  $e_g$  del Mn, mediante la supresión de la distorsión Jahn-Teller, y
  2. La ruptura de las correlaciones electrónicas mediado por un aumento del ancho de banda al disminuir la inclinación entre octaedros  $\text{MnO}_6$ .
- La reconstrucción electrónica afecta tanto al STO como al LMO. En el STO también se han encontrado dos comportamientos diferentes en función del espesor depositado y de la tensión epitaxial a la que está sometido. Cuando el STO relaja la tensión epitaxial, inducida por la fase  $(\text{LMO})_1$ , y recupera unos parámetros de red próximos a los del volumen presenta el estado de oxidación nominal (4+) y las propiedades de transporte convencionales. Al disminuir su espesor se induce una fuerte distorsión en su estructura y el cambio del estado

de oxidación a  $\text{Ti}^{3+}$ . La distorsión podría producir la generación de una polarización espontánea en la estructura convirtiéndolo en ferroeléctrico. Esto produciría el apantallamiento del potencial del plano  $(\text{LaO})^+$  de la interfase, por lo que los electrones de este plano se encontrarían completamente desligados y residirían dentro de la capa de STO. Esta reconstrucción electrónica daría lugar a una fase metálica en la capa de STO [1].

Ref	$\delta$	$\varepsilon$	Parámetros de red				Aprox. pseudocúbica			C. M.	T <sub>N</sub> (K)	T <sub>C</sub> (K)	$\mu_B$ / Mn (FM)	
	LaMnO <sub>3+<math>\delta</math></sub>	(LaMn) <sub>1-<math>\varepsilon</math></sub> O <sub>3</sub>	[Mn <sup>4+</sup> ]	E. C.	a	b	c	a'	b'					c'
Töpfer1997	0.000	0.000	0.000	O	5.532	5.738	7.693	3.912	4.057	3.847	AF	135		0
Töpfer1997	0.040	0.013	0.080	O	5.542	5.658	7.711	3.919	4.001	3.856				
Töpfer1997	0.050	0.016	0.100	O	5.537	5.656	7.715	3.915	3.999	3.858	FM		170-180	2
Töpfer1997	0.060	0.020	0.120	O	5.543	5.598	7.765	3.919	3.958	3.883				
Töpfer1997	0.070	0.023	0.140	O+R							FM			
Töpfer1997	0.090	0.029	0.180	R	5.503			3.891			FM		170-180	2.8
Töpfer1997	0.100	0.032	0.200	R	5.480			3.875						
Töpfer1997	0.110	0.035	0.220	R	5.472			3.869			FM		170-180	3.15
Töpfer1997	0.120	0.038	0.240	R	5.476			3.872						
Töpfer1997	0.130	0.042	0.260	R	5.471			3.869						
Töpfer1997	0.140	0.045	0.280	R	5.469			3.867			FM		240	3.1
Töpfer1997	0.160	0.051	0.320								FM		240	2
Töpfer1997	0.180	0.057	0.360	R	5.471			3.869			FM		240	1.5
Coey1999	0.000	0.000	0.000	M	3.970	3.970	3.830	3.970	3.970	3.830	AF			
Coey1999	0.000	0.000	0.000	M	7.973	7.973	7.693	3.987	3.987	3.847	AF			
Coey1999	0.000	0.000	0.000	O'	5.554	5.739	7.702	3.927	4.058	3.851	AF	140		
Coey1999	0.009	0.003	0.018	O'	5.540	5.575	7.700	3.917	3.942	3.850	AF	143		
Coey1999	0.030	0.010	0.060	O'	5.540	5.730	7.730	3.917	4.052	3.865	AF	120		
Coey1999	0.059	0.020	0.120		7.891	7.891	7.737	3.946	3.946	3.869	AF			
Coey1999	0.059	0.020	0.120	O	5.514	5.499	7.885	3.899	3.888	3.943	AF			
Coey1999	0.087	0.030	0.180		7.809	7.809	7.782	3.905	3.905	3.891	AF			
Coey1999	0.115	0.040	0.240	R	5.480			3.875			FM			
Coey1999	0.143	0.050	0.300	R	5.470	5.470	5.470	3.868	3.868	3.868	FM			
Coey1999	0.143	0.050	0.300	C	7.810			3.905			FM		125	
Coey1999	0.143	0.050	0.300	C	7.788			3.894			FM			
Coey1999	0.143	0.050	0.300	O	5.536	5.495	7.785	3.914	3.886	3.893	FM			
Ritter1997	0.000	0.000	0.000	O	5.535	5.723	7.697	3.914	4.047	3.849	AF	140		
Ritter1997	0.025	0.008	0.050	O	5.539	5.607	7.751	3.917	3.965	3.875	F+AF	110	110	0.7
Ritter1997	0.070	0.023	0.140	O	5.528	5.492	7.768	3.909	3.884	3.884	F+AF		160	3.43
Ritter1997	0.100	0.032	0.200	O+R	5.532	5.532	13.342	3.912	3.912	4.447	FM		150	3.05
Ritter1997	0.150	0.048	0.300	R	5.481	5.481	13.261	3.876	3.876	4.420	FM		160	0.97
Mahendiran1996	0.059	0.02	0.12	O	5.543	5.594	7.805	3.9195	3.9556	3.9025				
Mahendiran1996	0.115	0.04	0.24	R	5.478			3.8735			FM		230	
Mahendiran1996	0.156	0.055	0.33	C	7.788			3.894			FM		240	3.8
Este trabajo	<0.025	<0.008	<0.05					3.96	3.87	3.86	FM		162 - 226	2.2 - 3
	<0.025	<0.008	<0.05					3.89	3.87	3.86	no FM			

Tabla 4: Principales fases de la manganita de lantano en función de la deficiencia catiónica encontradas en la literatura. (CM: Comportamiento magnético, EC: Estructura cristalina, O: Ortorrómbico, C: Cúbico, R: Rombohédrica). Las referencias que aparecen en la columna "Ref" se corresponden a las referencias [34-37].

## 5. V. Referencias.

- [1] S. Okamoto and A. Millis. *Nature* (London) 428, 630 (2004)
- [2] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul and H. Hwang. *Nature* (London) 419, 378 (2002)
- [3] A. Ohtomo and H. Hwang. *Nature* (London) 427, 423 (2004)
- [4] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider and J. Mannhart *Science* 313, 1942 (2006)
- [5] R. Pentcheva and W. E. Pickett. *Phys. Rev. B* 74, 035112 (2006)
- [6] A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank and H. Hilgenkamp. *Nat. Mater.* 6, 493 (2007)
- [7] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammer, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone and J. Mannhart. Publicado on line en *Science* el 6 de Agosto de 2007
- [8] W. Siemons, G. Koster, H. Yamamoto, W. A. Harrison, G. Lucovsky, T. H. Gebale, D. H. Blank and M. R. Beasley. *Phys. Rev. Lett.* 98, 196802 (2007)
- [9] G. Herranz, M. Basletic, M. Bibes, C. Carrétéro, E. Tafra, E. Jacquet, K. Bouzehouane, C. Deranlot, A. Hamzic, J. M. Broto, A. Barthélémy and A. Fert. *Phys. Rev. Lett.* 98, 216803 (2007)
- [10] A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claeson and D. Winkler. *Phys. Rev. B* 75, 121404(R) (2007)
- [11] A. Kalabukhov, R. Gunnardson, T. Claeson and D. Winkler. <http://arxiv.org/abs/0704.1050>
- [12] S. Okamoto, A. J. Millis and N. A. Spaldin. *Phys. Rev. Lett.* 97, 056802 (2006)
- [13] M. Takizawa, H. Wadati, K. Tanaka, M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Shibuya, T. Mihara, T. Ohnishi, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, S. Okamoto and A. J. Millis. *Phys. Rev. Lett.* 97, 057601 (2006)
- [14] L. Fitting Kourkoutis, Y. Hotta, T. Susaki, H. Y. Hwang and D. A. Muller. *Phys. Rev. Lett.* 97, 256803 (2006)
- [15] M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura. *Rev. Mod. Phys.* 70, 1039 (1998)
- [16] E. Dagotto. *Science* 257, 309 (2005)

- [17] D. Nelly, E. Fullerton, J. Santamaría and I. K. Schuller. *Scripta Metallurgia et Materiala* 33, 1603 (1995)
- [18] E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeden and Y. Bruinseraede. *Phys. Rev. B* 45, 33 1603 (1995)
- [19] I. Solovyev, N. Hamada and K. Terakura. *Phys. Rev. Lett.* 76, 4825 (1996)
- [20] T. Mizokawa and A. Fujimori. *Phys Rev. B* 54, 5368 (1996)
- [21] S. Ishihara, J. Inoue and S. Maekawa. *Phys. Rev. B* 55, 8280 (1997)
- [22] H. A. Jahn and E. Teller. *Proc. R. Soc. London Ser. A* 161, 220 (1937)
- [23] J. Rodriguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. H. Moudden, L. Pinsard and A. Revkolevski. *Phys. Rev. B* 57, R3189 (1998).
- [24] Murakami Y, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota and Y. Endoh. *Phys. Rev Lett.* 81, 582 (1998)
- [25] Y. Tokura and N. Nagaosa. *Science* 288, 462 (2000)
- [26] H. Zenia, G. A. Gehring and W. M. Temmerman. *New Jour. Phys.* 7, 257 (2005)
- [27] A. J. Millis. *Nature (London)* 392, 147 (1998)
- [28] K. H. Ahn and A. J. Millis. *Phys. Rev. B* 64, 115103 (2001)
- [29] I. Loa, P. Adler, A. Grzechnik, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, G. Kh. Rozenberg, P. Gorodetsky and M. P. Pasternak. *Phys. Rev. Lett.* 87, 125501 (2001)
- [30] E. Dagotto. *Nanoscale Phase separation and Colossal Magnetoresistance* (Springer, Berlin 2002)
- [31] E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo. *Phys. Reports* 344, 1 (2001)
- [32] Y. Tokura. *Phys. Today*, July 2003 pag. 50 (2003)
- [33] Juan Rubio Zazo. *Synchrotron X-ray radiation applied to the study of thin films: The case of  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$* , Tesis Doctoral ICMC (CSIC) (2005)
- [34] J. Töpfer and J. B. Goodenough. *J. Solid State Chem.* 130, 117 (1997)
- [35] J. M. D. Coey and M. Viret. *Adv. Phys.* 48, 167 (1999)
- [36] C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. García, S. Oseroff and S. W. Cheong. *Phys. Rev. B* 56, 8902 (1997)
- [37] R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, T. V. Ramakrishnan, R. Mahesh, N. Rangavittal and C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* 53, 3348 (1996)



## Capítulo VI

### Movimiento descorrelacionado de aniones oxígeno en la interfase $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92} / \text{SrTiO}_3$

#### 6. I. Introducción

En los últimos años se viene manifestando una atención creciente en materiales conductores iónicos, motivado por su aplicación en diferentes dispositivos de estado sólido. Entre ellos cabe destacar su utilidad como sensores de gases o supercondensadores, aunque sin duda alguna su aplicación más importante reside en su utilización como electrolito y electrodo tanto en baterías de estado sólido como en pilas de combustible [1, 2]. Más del 90 % de los teléfonos móviles y ordenadores que salen al mercado hoy día incorporan baterías de ión litio como dispositivo de almacenamiento de energía. Por otra parte, las llamadas pilas de combustible constituyen uno de los principales dispositivos de generación de “energía limpia” y por lo tanto una de las alternativas más prometedoras a la actual producción de energía mediante combustibles fósiles [3-6].

Las celdas de combustible son dispositivos capaces de convertir, de forma directa y con una elevada eficiencia, energía química en energía eléctrica sin ninguna emisión contaminante. Una de las tecnologías empleadas en las células de combustible es la conocida como SOFC, cuyas siglas en inglés hacen referencia a: Solid Oxide Fuel Cells, es decir, “Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos”. En las SOFC se combinan los beneficios de la producción de energía respetuosa con el medio ambiente con la flexibilidad en la elección del combustible a emplear (hidrógeno, metano, monóxido de carbono...). Así, ya existen prototipos de plantas eléctricas basadas en esta tecnología que han demostrado su potencial comercialización. La mayor limitación encontrada para una implementación definitiva de estos dispositivos se debe a la pobre conductividad iónica que a temperatura ambiente presenta el material empleado como electrolito sólido, la Zircona Estabilizada con Ytria (YSZ). Este hecho impone una temperatura de funcionamiento cercana a 800 °C [5-6]. Hoy en día la investigación aplicada centra sus esfuerzos en el desarrollo de SOFC de temperatura intermedia que

puedan operar en el rango de temperaturas 500 °C - 700 °C [7-10]. Las mejores alternativas que se han encontrado para sustituir los electrolitos actuales están basadas en óxidos de cerio dopados con gadolinio y galatos de lantano [4-7]. En definitiva, una de las metas actuales de la comunidad científica es reducir la temperatura de operación de las SOFC mediante el desarrollo de materiales con las prestaciones del YSZ pero que idealmente puedan funcionar a temperatura ambiente.

El interés derivado de estas aplicaciones viene acompañado por una investigación más básica encaminada a entender la dinámica de los iones móviles en los electrolitos sólidos. Este conocimiento resulta clave a la hora de implementar las distintas estrategias empleadas en la síntesis de nuevos sólidos conductores iónicos, capaces de mejorar las propiedades y prestaciones que hoy en día ofrecen los materiales ya conocidos. Una de las tendencias más aceptadas a este respecto es, que la dinámica de los iones móviles está regida por las correlaciones que estos establecen en su movimiento difusivo de largo alcance. Así se ha encontrado que el desorden posicional guarda estrecha relación con el aumento de la conductividad iónica de estos materiales, mediado por el aumento del número de posiciones accesibles a los iones móviles y el aumento de la movilidad de estos en la estructura. En el marco de los conductores iónicos cristalinos, tradicionalmente, esto se ha buscado mediante la introducción de nuevos elementos en la estructura de materiales prometedores, esperando obtener compuestos con mejores propiedades eléctricas [4-7]. Desafortunadamente, se ha encontrado que la optimización de la conductividad iónica a temperatura ambiente hasta valores cercanos al de aplicación,  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , resulta difícilmente alcanzable [11]. Otra de las alternativas para abordar este problema, es la fabricación de materiales en forma de películas delgadas donde una de las dimensiones de los compuestos se reduce hasta la escala nanométrica [12]. Entre los resultados más relevantes a este respecto, se ha determinado que la zircona nanoestructurada presenta una conductividad eléctrica dos órdenes de magnitud superior a la de las muestras monocristalinas [13]. Estudios realizados en ceria nanocristalina han mostrado un aumento de conductividad iónica debido a la disminución de la entalpía de formación de vacantes oxígeno en la muestra [14]. La fabricación de heteroestructuras de diferentes materiales donde los efectos de interfase representan un ingrediente adicional, supone un avance más. Maier y colaboradores han reportado un incremento de más de tres ordenes de magnitud en la conductividad iónica de superredes

que combinan  $CaF_2$  y  $BaF_2$  cuando el espesor individual de cada capa se reduce por debajo de 50 nm [15-16]. Más recientemente Kosacki y colaboradores han crecido películas ultradelgadas de YSZ altamente texturadas con espesores inferiores a 15 nm. Para estos espesores, se sugiere la existencia de un mecanismo de difusión interfacial que podría conducir a valores de conductividad dc próximos a  $3 \text{ mS cm}^{-1}$ , a temperatura ambiente, y donde la energía de activación tomaría un valor próximo a 0.5 eV [17].

Dentro de este contexto se enmarca la serie de experimentos que se presentan en este capítulo. Por un lado vamos a estudiar la viabilidad del crecimiento de heteroestructuras YSZ / STO tensionadas epitaxialmente. Se espera que esto de lugar a una estructura más abierta donde la difusión de iones se vea favorecida. También se tratará de mostrar evidencias experimentales del efecto de la interfase en las propiedades eléctricas del YSZ.

#### La zircona estabilizada con ytria (YSZ)

El YSZ es el material más comúnmente empleado en las SOFC debido a la combinación de propiedades físicas tales como buena estabilidad mecánica y química, compatibilidad química con los electrodos y la conductividad de iones oxígeno.

El óxido de zirconio  $ZrO_2$  cristaliza en la estructura cúbica de tipo fluorita a temperaturas superiores  $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ . En esta estructura, los cationes zirconio se ordenan en los vértices y en el centro de las caras de la celda unidad, mientras que los aniones oxígeno ocupan todos los huecos tetraédricos de este ordenamiento. Mediante el dopado con  $Y_2O_3$  es posible estabilizar dicha estructura a temperatura ambiente. Cuando esto sucede, la conservación del equilibrio microscópico de carga requiere la incorporación de una vacante oxígeno en la estructura por cada molécula de ytria introducido en la estructura [18-19], ver figura 1. La elevada movilidad de estas vacantes oxígeno a alta temperatura es la que le dota de las propiedades de conductor iónico. Para una concentración de dopantes en torno al 8-9 % molar se observa un máximo en la conductividad de  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  [4-7].

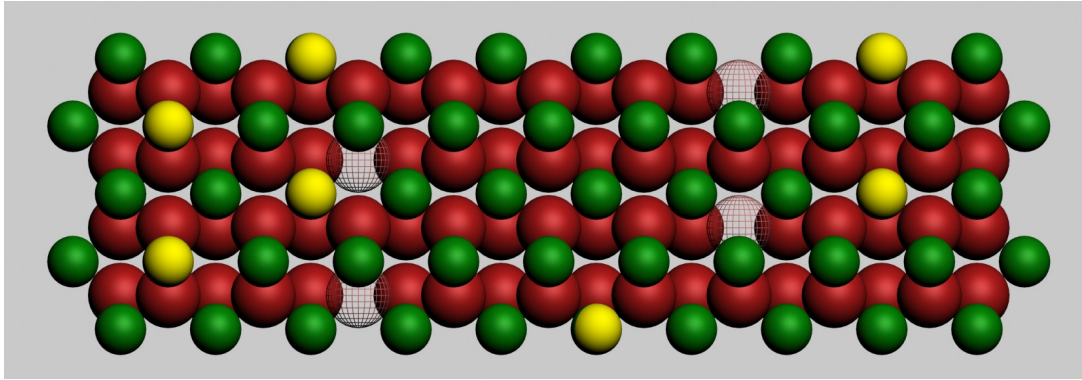


Figura 1: Estructura cristalina del YSZ en un modelo de esferas duras. Las esferas rojas representan los aniones oxígeno, mientras que las verde y amarillas los cationes de zirconio e ytrio respectivamente. Las posiciones vacantes asociadas a la introducción de iones ytrio en la estructura se representan como esferas malladas. En esta representación el tamaño de los iones oxígeno y zirconio se presentan en una escala proporcional a la real.

### Conductores iónicos. Fenomenología

Los conductores iónicos son un tipo singular de materiales donde el proceso de conducción es debido a la difusión por saltos de los iones (positivos o negativos) portadores de carga. Los saltos, y por lo tanto el proceso de conducción, están térmicamente activados, es decir su dependencia con la temperatura es del tipo

$$\sigma \sim \exp(-E_A/K_B T) \quad (1)$$

Esta sencilla descripción de la conductividad iónica tiene unas implicaciones muy importantes. En primer lugar al ser los portadores de carga de mucho mayor tamaño y masa respecto de los electrones, presentarán unas velocidades menores y por lo tanto unos valores de la conductividad menores que los característicos de metales. En segundo lugar, los átomos son elementos constitutivos de la estructura del material, por lo que para moverse por la red necesitan de la existencia de posiciones vacantes y accesibles en una matriz fija que soporte la estructura del material. Esto dependerá en gran medida de la estructura propia del material, y es lo que hace a estos compuestos tan particulares. El ion portador de carga deberá ir pasando de vacante en vacante para poder desplazarse. Para que se dé un proceso de conducción iónica, siempre debe haber un número mínimo de posiciones accesibles para el movimiento de los átomos portadores de carga. Más aún, en los conductores iónicos que presentan mayores valores de conductividad, conocidos como conductores iónicos rápidos, es característico que presenten lo que se conoce como desorden posicional: en estos materiales, el número de posiciones en las que puede colocarse un ion es mayor que el

número de iones móviles y resulta imposible determinar una forma óptima de colocar a los iones en dichas posiciones. En este sentido la respuesta eléctrica de los conductores iónicos cristalinos presenta multitud de similitudes con los materiales vítreos, que poseen un desorden estructural intrínseco debido a su naturaleza [20].

Para acceder experimentalmente a la dinámica de los iones móviles en el interior del sólido, se recurre a medir la respuesta del material ante una determinada excitación externa como puede ser por ejemplo el campo eléctrico, la magnetización nuclear o una tensión mecánica. En particular, las medidas de la conductividad eléctrica,  $\sigma^*(\omega)$ , son ampliamente utilizadas para tal fin, pues a partir de ellas se puede obtener la función de relajación del campo eléctrico en el dominio de la frecuencia.

La dependencia en frecuencia de la conductividad eléctrica en los conductores iónicos se puede describir adecuadamente mediante la expresión [21]

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{dc} [ 1 + (j\omega/\omega_p)^n ] + j\omega\epsilon_0\epsilon_\infty, 0 \leq n \leq 1 \quad (2)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $\epsilon_\infty$  la permitividad de altas frecuencias. A baja frecuencia, su parte real es independiente de la frecuencia y su valor  $\sigma_{dc}$  se conoce como conductividad dc o de continua. El exponente  $n$  caracteriza la dependencia potencial observada a altas frecuencias, y  $\omega_p$  es una frecuencia característica para la que se observa el cambio de régimen dc al de dependencia potencial con la frecuencia. Tanto la conductividad dc como la frecuencia característica  $\omega_p$  están activadas térmicamente con una energía de activación  $E_A$ .

Podemos acceder experimentalmente a la dinámica de iones en el interior del material a través  $\omega_p$  y  $n$ . El inverso de la frecuencia de cruce,  $\omega_p$ , es el tiempo característico de relajación del campo eléctrico en el interior del material y esta activado térmicamente con la misma energía de activación que la conductividad dc. Respecto a  $n$ , esta generalmente aceptado que el comportamiento dispersivo de la conductividad tiene su origen en la difusión por saltos de los iones móviles, siendo el exponente  $n$  una medida del grado de interacción o correlación entre los iones durante el proceso de difusión. Existen distintos modelos que explican el proceso de difusión en los conductores iónicos sólidos [22, 23, 24]. De entre ellos nosotros hemos centrado nuestra atención en el Coupling Model (CM) de Ngai [22, 25-30].

Este modelo utiliza la siguiente aproximación para resolver el problema del proceso de relajación correspondiente al salto de un ion cuando existe interacción con el resto de iones. Todos los iones están vibrando en sus pozos de potencial con una frecuencia  $\nu_\infty$ , y tienen una probabilidad  $1/\tau_0$  de saltar a sitios vecinos, salvo que la interacción (o correlación) con otros portadores hagan imposible el salto simultáneo de varios iones. Este tiempo de salto independiente tiene una dependencia con la temperatura activada con una energía  $E_b$ :

$$1/\tau_0 = \nu_\infty \exp(-E_b/k_B T) \quad (3)$$

El resultado del proceso de correlación de los iones portadores al estorbarse unos a otros al saltar es un frenado en el movimiento cooperativo de todos los iones, resultando en una dinámica heterogénea. La función de correlación que describe la respuesta de los iones en el dominio del tiempo tiene un tiempo de cruce  $t_c$ , tal que cambia de una forma exponencial pura

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau_0)] \text{ para } t < t_c \quad (4)$$

que indica saltos independientes, a una exponencial estirada tipo KWW

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau^*)^\beta] \text{ para } t > t_c \quad (5),$$

cuando existe correlación o efectos cooperativos entre los iones. La ecuación 5 implica una dependencia potencial de la conductividad con un exponente  $n$  a altas frecuencias. Se cumple por tanto, la siguiente relación entre los parámetros de la respuesta temporal y la respuesta en el dominio de la frecuencia:  $\beta = 1-n$ . Por tanto,  $\beta$  y  $n$  son parámetros de correlación, que nos indican la separación de la respuesta exponencial debido a la interacción entre los iones. La relación entre  $\tau^*$  y  $\tau_0$  viene dada por la continuidad de las funciones 4 y 5 en  $t=t_c$ .

$$\tau^* = [t_c^{-n} \tau_0]^{1/(1-n)} \quad (6).$$

El tiempo  $t_c$  ha sido determinado a partir de medidas de muy alta frecuencia en conductores iónicos, y resulta ser  $t_c = 1-2$  ps [29, 31-34]. De la relación (6) se tiene que el tiempo característico  $\tau^*$  tiene una energía de activación diferente de  $\tau_0$ :

$$1/\tau^* = \nu_\infty \exp(-E_a/k_B T) \quad (7)$$

estando ambas energías de activación relacionadas por

$$E_b = E_a/(1-n) \quad (8)$$

La energía de activación  $E_a$  para el tiempo de relajación  $\tau^*$  corresponde con la energía de la conductividad dc, que representa la barrera de energía que deben superar los iones en el proceso de conducción. Sin embargo, según el modelo CM otra energía,  $E_b$ , es realmente la energía asociada a la barrera de potencial para el salto del ion de un sitio a otro, mientras que  $E_a$  aparece en el proceso de conducción a largo alcance como consecuencia del movimiento correlacionado de los iones. Se suele denominar a  $E_b$  energía de activación microscópica, o de corto alcance, y a  $E_a$  energía de activación macroscópica o de largo alcance. El hecho de que la energía asociada al proceso de conducción dc sea mayor que la energía asociada a la barrera de potencial puede entenderse como una penalización energética que los iones han de superar en su movimiento y que es debida a la interacción mutua entre ellos. Los resultados de las medidas dieléctricas obtenidos para las heteroestructuras del sistema YSZ/STO se explicarán dentro de este modelo.

## 6. II. Resultados y discusión

Todas las muestras de este sistema se han crecido en un sistema de pulverización catódica empleando una técnica de pulverización RF. Las condiciones de crecimiento de las muestras han sido 900 °C y 2.9 mbar que conduce a unas velocidades de deposición inferiores a 1 nm por minuto. Este crecimiento tan lento nos permite un riguroso control de los espesores depositados de cada material.

### 5. II. a. Caracterización estructural del sistema $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}/SrTiO_3$

Dos son los principales retos que se afrontan a la hora de crecer heteroestructuras que combinen zircona estabilizada con ytria y titanato de estroncio. El primero de ellos es saber si la estructura de las muestras va a poder soportar la elevada tensión epitaxial ( $\approx 7\%$ ) que supone el gran desacoplo que presentan los parámetros de red en el plano de los dos materiales:  $a_{STO} = b_{STO} = 3.905 \text{ \AA}$  y  $a_{YSZ} = b_{YSZ} = 3.635 \text{ \AA}$  (se han tomado los parámetros de red del YSZ de la celda raíz(2)/2). Además, para poder interpretar las propiedades de estos nuevos materiales, será necesario conocer la secuencia de apilamiento de los planos atómicos que puede dar lugar a un crecimiento coherente de las heteroestructuras. A continuación se presenta la caracterización estructural de las muestras de este sistema y un modelo estructural de esferas duras, en los que se

intentan resolver los dos problemas planteados.

### Difracción de rayos X

Todas las medidas que se presentan en este apartado, se han realizado en configuración theta-2theta, con esta configuración sólo somos sensibles a periodicidades presentes en la dirección de crecimiento, perpendicular a la superficie del sustrato. Se han crecido distintas superredes para el estudio estructural y la calibración de los tiempos de deposición de los materiales de este sistema. Se ha tomado esta opción, pues los patrones de difracción de rayos X de una superred, nos aportan una valiosa información al incluir los picos debidos a la modulación artificial creada en el cristal por la alternancia de las capas de cada material. Así, por un lado se obtiene información cuantitativa de los espesores individuales de cada cristal, e información cualitativa acerca de la interfase y la rugosidad presente en la superred. En la figura 2 se muestran el espectro de difracción de rayos X de ángulo alto y la curva de reflectividad (inset) de una superred de composición nominal (YSZ<sub>2 c. u.</sub> / STO<sub>25 c. u.</sub>)<sub>20</sub>. En el inset se puede observar la modulación química de la superred debida a los distintos índices de refracción del YSZ y el STO. La aparición de picos de superred en el espectro de difracción de ángulo bajo indica que las capas de cada material son muy planas y por lo tanto la interfase entre ambas también lo es. Puesto que el bajo ángulo de incidencia con el que se realizan los experimentos de reflectividad nos permite promediar volúmenes reales de la muestra relativamente grande, se puede inferir que las muestras presentan una elevada calidad estructural ya que las capas son planas y continuas en largas distancias laterales.



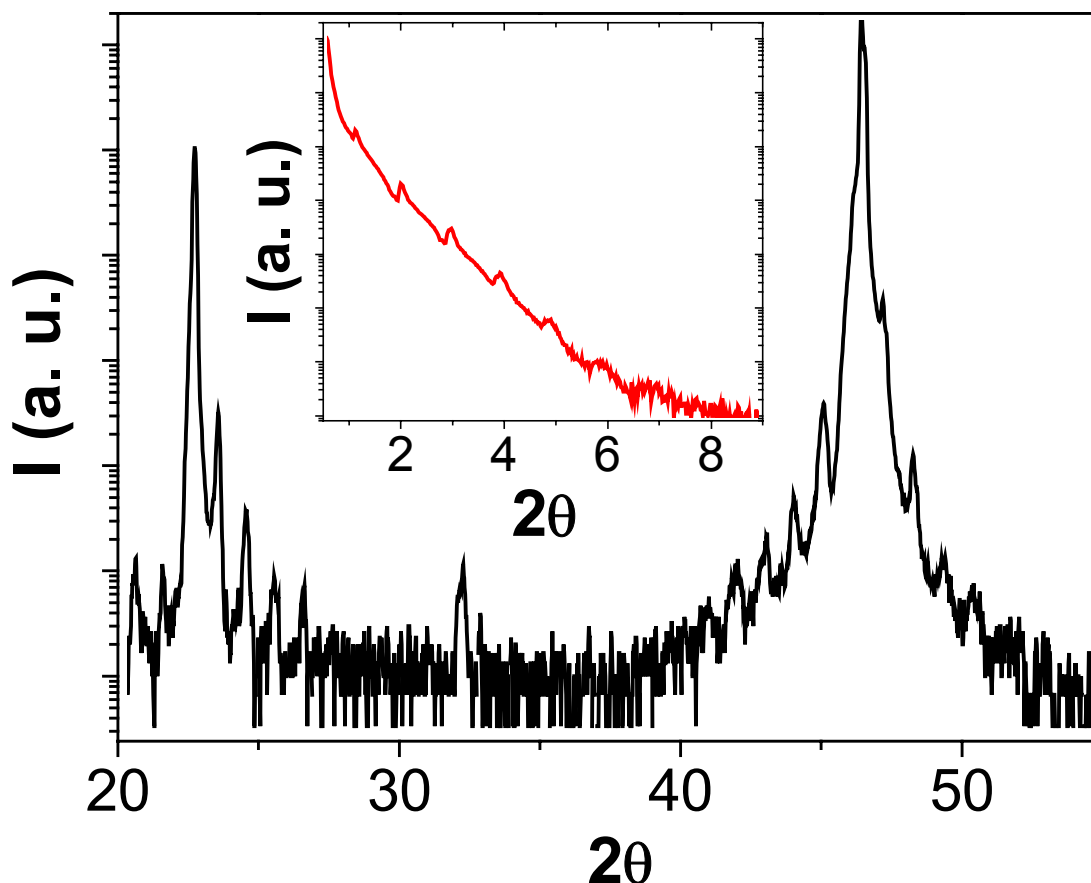


Figura 2: Espectro de difracción de ángulo alto de la muestra de composición nominal (YSZ  $_{2 \text{ c. u.}} / \text{STO}_{25 \text{ c. u.}}$ )  $_{20}$ . En el inset se puede observar la medida de reflectividad de rayos X de la misma muestra.

Para obtener más información sobre la estructura interfacial y la rugosidad de las muestras es necesario estudiar detenidamente los espectros de difracción de ángulo alto de la muestra. En la figura 2 podemos observar los picos satélites de superred como las oscilaciones estrechas e intensas que aparecen a lo largo de todo el espectro. Estos picos siempre aparecen entorno a los picos principales de superred que se posicionan en los ángulos del espectro correspondientes al parámetro de red promedio. En esta muestra los picos principales de superred se superponen con los del sustrato puesto que la relación de ambos materiales es 25:2 en celdas unidad, por lo que el parámetro de red promedio de la superred es de 4 Å, muy próximo al parámetro de red del STO que es 3.905 Å. Las principales implicaciones de la aparición de tantos órdenes de difracción de picos satélite de superred y de su forma son:

- Las muestras presentan crecimiento coherente de las dos estructuras cristalinas a través de la interfase. De lo que se deriva que el YSZ crece acoplado sus parámetros de red a los del sustrato y por lo tanto tenemos un crecimiento

epitaxial.

- La longitud de coherencia estructural de la superred viene limitada por el sistema de medida. A partir de la anchura a mitad de altura se obtiene que esta longitud es del orden de 1000 Å, por lo que lateralmente las películas son planas en una distancia muy larga y presentan una pequeña rugosidad.

En definitiva, se ha comprobado que las muestras de composición (YSZ<sub>2 c. u.</sub> / STO<sub>25 c. u.</sub>)<sub>20</sub> presentan una elevada calidad cristalina y se ha demostrado que es posible crecer ambas estructuras a pesar del gran desacople de los parámetros de red en el plano de los dos cristales ( $\approx 7\%$ ).

Para comprobar qué efecto tiene en la calidad estructural un cambio en los espesores tanto de YSZ como de STO, en la figura 3 se muestra los espectros de difracción de rayos X de las muestras (YSZ<sub>8 c. u.</sub> / STO<sub>25 c. u.</sub>)<sub>12</sub> (figura 3 a)) y (YSZ<sub>2 c. u.</sub> / STO<sub>2 c. u.</sub>)<sub>30</sub> (figura 3 b)).

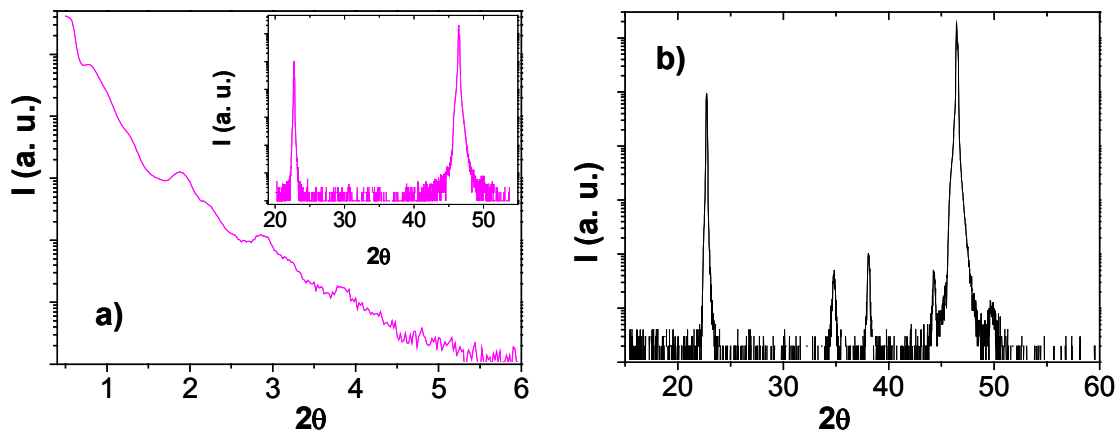


Figura 3: En el panel de la izquierda queda reflejada el espectro de reflectividad de la muestra (YSZ<sub>8 c. u.</sub> / STO<sub>25 c. u.</sub>)<sub>12</sub>. En el inset de esta figura se muestra el diagrama de difracción de rayos X de ángulo alto de esta misma muestra. En el panel de la izquierda se puede la misma medida de la muestra (YSZ<sub>2 c. u.</sub> / STO<sub>2 c. u.</sub>)<sub>30</sub>.

Como se puede comprobar en la figura 3 a), al aumentar el espesor de la capa de YSZ, las capas siguen permaneciendo planas, pero la ausencia de los picos con índices de difracción de más alto ángulo del espectro de reflectividad, es indicativo de la presencia de una mayor rugosidad interfacial. Este mismo hecho se puede comprobar en el inset de esta figura, donde no se observan picos de superred en el difractograma de ángulo alto. Esto indica que la muestra pierde coherencia estructural en la escala lateral al aumentar el espesor de las capas de YSZ, de tal forma que parte de las

películas de YSZ han relajado sus parámetros de red mediante la introducción de defectos como dislocaciones de desajuste. Asimismo, la ausencia de reflexiones debidas a otras direcciones distintas de la (001), indica que aunque las interfases presentan más desorden que las muestras con menor espesor de YSZ, el crecimiento continua texturado en la dirección normal a la superficie del sustrato. Cuando se disminuye el espesor de las capas de STO la muestra presenta un aspecto granular, ver figura 3 b). Es necesario un espesor umbral de STO para soportar el elevado grado de desacoplo de los parámetros de red en el plano de los dos materiales. Cuando las películas de STO son muy delgadas es la estructura la que se deforma, lo que da lugar a un crecimiento policristalino en islas sin textura.

#### Microscopía Electrónica de Transmisión Barrido (STEM). Espectroscopia de Perdidas de Energía de Electrones (EELS)

En la figura 4 se muestran las imágenes de STEM de la muestra  $(YSZ_{2\text{ c. u.}} / STO_{25\text{ c. u.}})_9$ . Todas las imágenes están tomadas con un detector anular de campo oscuro sensible a la composición de la muestra. Las dos primeras imágenes están recogidas con un microscopio VG501 operando a 100 kV, mientras que la imagen de más altos aumentos se ha tomado con un microscopio VG603 con un haz de electrones acelerado en un campo de 300 kV. En estas condiciones de observación las películas de STO se identifican por una tonalidad más oscura que las películas de YSZ que presentan un mayor brillo.

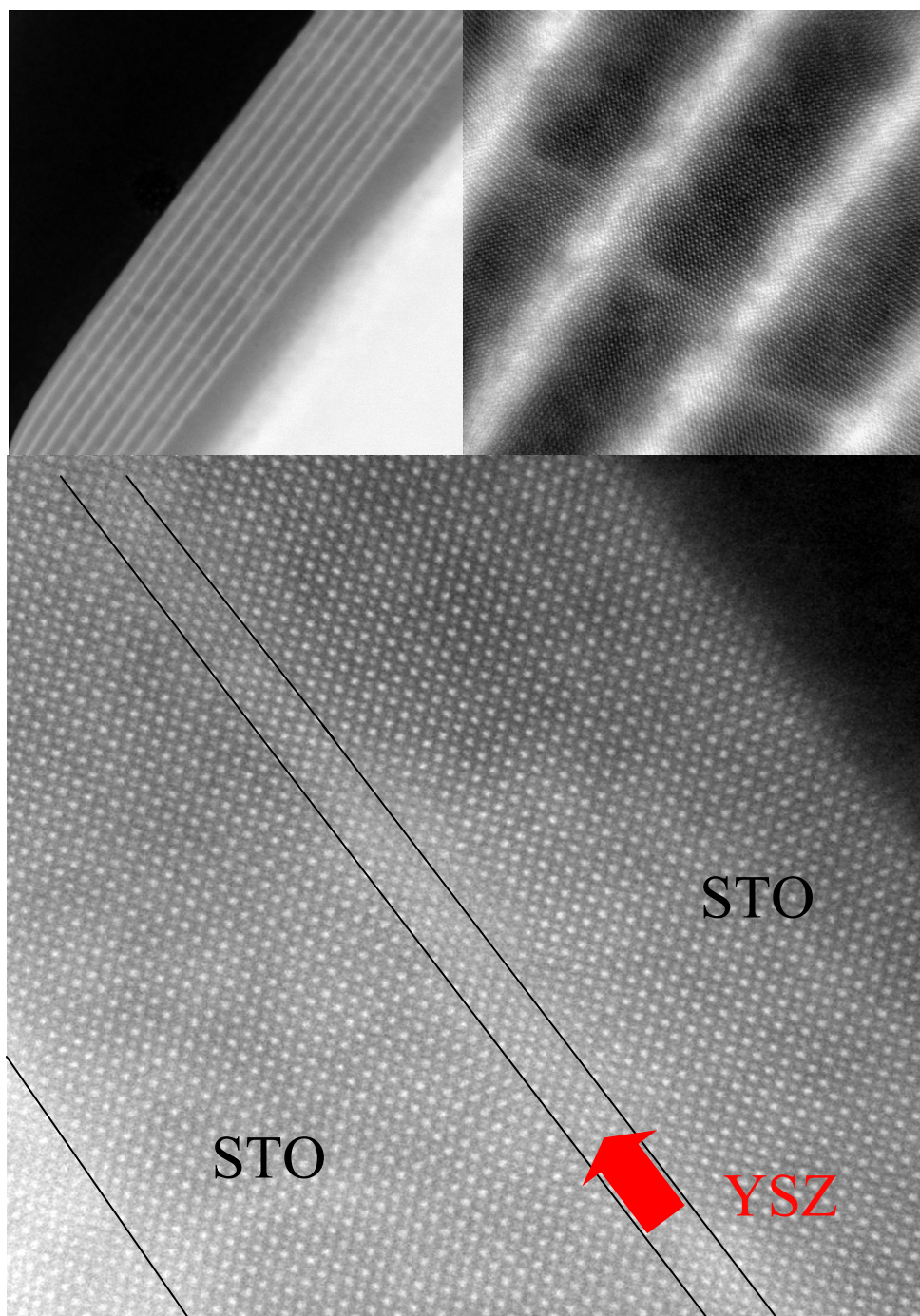


Figura 4: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión-barrido de contraste Z de la muestra (YSZ  $_{2\text{ c.u.}}$  / STO  $_{25\text{ c.u.}}$ )<sup>9</sup>. Las líneas negras son una guía para identificar la interfase entre los dos materiales.

Se puede comprobar que en la muestra (YSZ  $_{2\text{ c.u.}}$  / STO  $_{25\text{ c.u.}}$ )<sup>9</sup> las capas son planas y continuas en una escala lateral muy larga, mucho mayor que el espesor total de la muestra. A medida que se disminuye la superficie observada se hace evidente el elevado campo de tensión al que están sometidas ambas estructuras a los dos lados de la interfase, esto queda reflejado en las imágenes como la zona con un gradiente de intensidad en el brillo, que disminuye según se avanza hacia el centro de la película de

STO. En la imagen de mayor tamaño se muestra el aspecto de la interfase entre los dos materiales con resolución atómica. El YSZ es perfectamente coherente con el STO y los parámetros de red de ambos materiales se acoplan perfectamente en el plano. Durante la observación de esta muestra solamente se ha encontrado desorden de tipo escalón y algunas pequeñas islas, que en absoluto son representativas, donde el YSZ no presenta la textura del STO.

Para estudiar la secuencia de apilamiento de los planos atómicos en la muestra (YSZ  $_{25}$  c. u. / STO  $_{25}$  c. u.)<sup>9</sup> y determinar los planos que definen la interfase, se han realizado medidas de EELS en el borde de absorción M del estroncio y en el borde L del titanio. En la figura 5 se muestran estos perfiles promediados sobre una celda unidad, medidos en la dirección perpendicular a la interfase y una distancia que incluye tres interfases distintas de la superred. La figura 5 se acompaña de la imagen donde se ha tomado el espectro de EELS, así como de la intensidad detectada en el detector anular de campo oscuro (panel de abajo). Tomando como referencia el centro de los valles que se observan en las curvas y que se corresponden a las capas de YSZ, parece claro que la señal del titanio (puntos rojos) siempre cae más tarde que la señal del estroncio. Este resultado indica que todas las películas de STO de este sistema, empiezan y terminan en planos (TiO<sub>2</sub>).

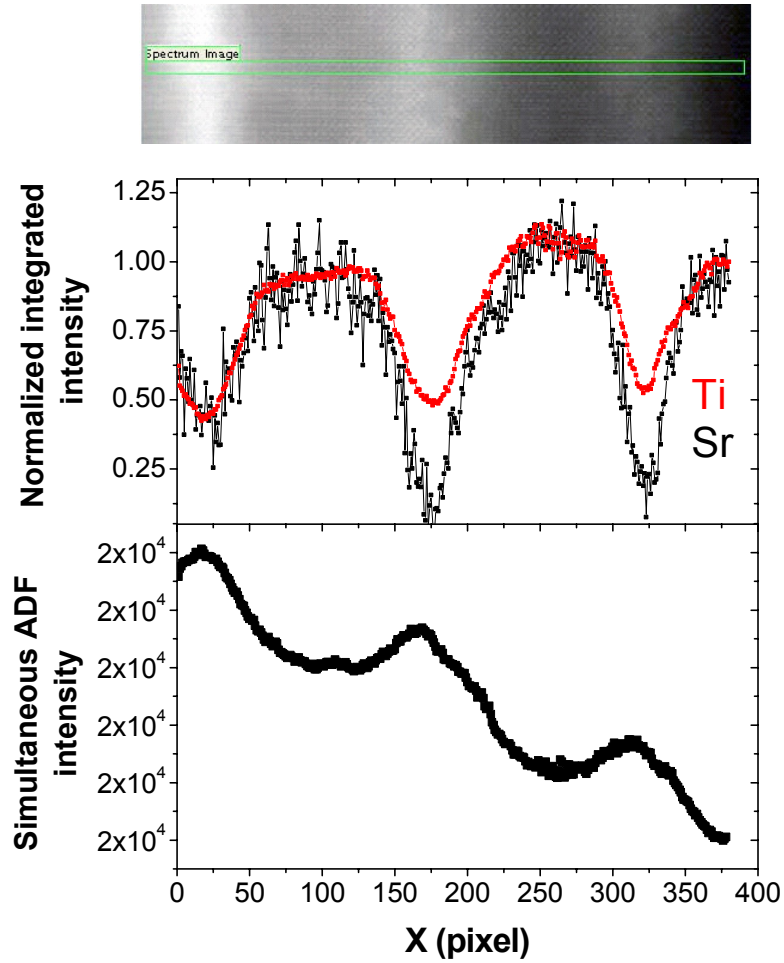


Figura 5: De arriba abajo en la figura se observa: La zona de la muestra donde se han tomado los datos. La señal de EELS tomada en el borde L del titanio y el borde M del Sr. Y la señal detectada simultáneamente en el detector anular de campo oscuro.

5. II. b. *Modelo estructural*

YSZ (fluorita)			STO (perovskita)		
Altura	plano	d interatómicas (Å)	Altura	plano	d interatómicas (Å)
(z=0)	(Zr <sub>2</sub> ) <sup>8+</sup>	Zr <sub>1</sub> -Zr <sub>1</sub> : 5.14	(z=0)	(TiO <sub>2</sub> ) <sup>0</sup>	Ti-Ti: 3.905
		Zr <sub>1</sub> -Zr <sub>2</sub> : 3.63			O-O: 2.76
(z=0.25)	(O <sub>4</sub> ) <sup>8-</sup>	O-O: 2.57	(z=0.5)	(SrO) <sup>0</sup>	O-O: 3.905
(z=0.5)	(Zr <sub>2</sub> ) <sup>8+</sup>	Zr-Zr: 3.63			O-Sr: 2.76
(z=0.75)	(O <sub>4</sub> ) <sup>8-</sup>	O-O: 2.57	(z=1)=(z=0)	(TiO <sub>2</sub> ) <sup>0</sup>	Ti-Ti: 3.905
(z=1)=(z=0)	(Zr <sub>2</sub> ) <sup>8+</sup>	Zr <sub>1</sub> -Zr <sub>1</sub> : 5.14			O-O: 2.76
		Zr <sub>1</sub> -Zr <sub>2</sub> : 3.63			

Tabla 1: Secuencia de apilamiento de los planos atómicos del YSZ y del STO.

En la tabla 1 se especifican las secuencias de apilamiento de los planos atómicos, la polaridad y distancias interatómicas principales de las celdas unidad del YSZ y del STO. A la luz de los datos mostrados en el apartado de caracterización estructural de

este capítulo, a continuación se propone un modelo de crecimiento epitaxial de estos dos óxidos. Esto se va a realizar mediante un sencillo modelo de esferas duras en el que los principales condicionantes para discernir cual es la estructura más probable, tienen en cuenta argumentos geométricos y de interacción coulombiana entre iones.

La manera que proponemos en la que las estructuras del YSZ y del STO se hacen compatibles para producir una heteroestructura epitaxial se ilustra en la figura 6. Como hemos visto en las medidas de EELS, las películas de STO presentan como plano interfacial un plano  $(TiO_2)^0$ . Este es un plano donde cuatro cationes titanio, separados 3.905 Å, se sitúan en los vértices de un cuadrado con un anión oxígeno en la mitad de cada arista. En la celda unidad del YSZ encontramos que el plano con una simetría más parecida al plano  $(TiO_2)^0$  es el plano situado en  $z=0.5$ , definido por 4 átomos de zirconio situados en los vértices de un cuadrado de lado 3.63 Å. Parece lógico pensar que tratando de minimizar la energía interfacial, el YSZ va a rotar  $45^\circ$  su celda unidad y empezará a crecer tomando como “plantilla” el plano  $(TiO_2)^0$  (ver panel 1 de la figura 5). De esta forma la secuencia de apilamiento de los planos del YSZ comenzaría por el plano  $z=0.75$  de la celda unidad. Este es un plano  $(O_4)^{8-}$  donde cuatro aniones oxígeno ocuparían las mismas posiciones que los oxígenos del plano  $(TiO_2)^0$  pero en una altura  $z=0.25$ , recuérdese que la celda unidad del YSZ está rotada  $45^\circ$ . Como se puede ver en el panel 2 de la figura 5, este plano no se puede ocupar si en el plano  $(TiO_2)^0$  las posiciones de los oxígenos están ocupadas, las dos posiciones solapan y solamente un anión oxígeno puede estar entre ambas. De esta manera, quedan definidas unas posiciones vacantes en la interfase, solapadas con unas posiciones ocupadas, en las que existirá una parecida probabilidad de ocupación, debido a lo cual los aniones oxígeno pueden estar oscilando entre ambas como en un pozo doble. El siguiente plano en crecer es el plano  $z=0$  del YSZ. Este es un plano geoméricamente equivalente al plano  $(SrO)^0$  del STO, los iones zirconios van a presentar la misma distribución de posiciones que los iones estroncio con la ausencia de los iones oxígeno, que en la estructura del STO son los vértices superiores del octahedro de coordinación de los titanios. De esta forma se define una nueva posición accesible, requerida por el STO para completar el octahedro de coordinación  $(TiO_6)$ , en la estructura de la interfase que solaparía con las posiciones vacantes de los planos  $z=0.75$  del YSZ. Estas serían vacantes de la estructura del STO. La secuencia de apilamiento del YSZ a partir de este plano continuará su secuencia habitual hasta la siguiente interfase. Con este modelo se propone

que en la interfase entre el YSZ y el STO cada oxígeno va a tener hasta tres posiciones accesibles con una similar probabilidad de ocupación, por lo que previsiblemente el oxígeno estará saltando entre ellas sin apenas penalización energética y un elevado grado de deslocalización. La interfase entre los dos materiales se convierte por lo tanto en una región de la muestra donde la difusión de oxígeno, asistida por el elevado número de posiciones accesibles va a estar muy favorecida (ver panel 3 de la figura 5). Por este motivo hemos denominado a la interfase coherente de este sistema “gas de iones”, cada oxígeno va a poder moverse a lo largo de éstas sin la necesidad de establecer una fuerte correlación con el resto de oxígenos en movimiento.

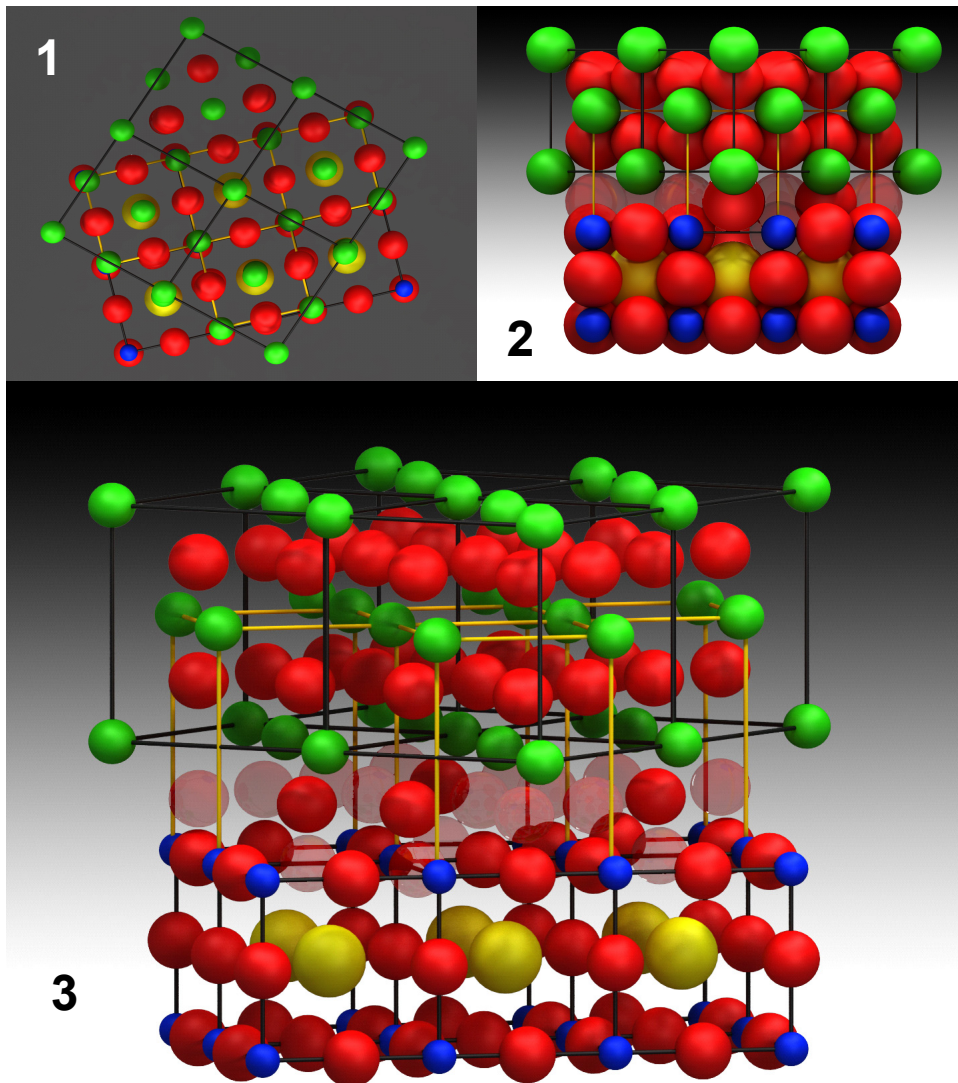


Figura 5: Imágenes del modelo de esferas duras propuesto para explicar el efecto de interfase en el sistema YSZ / STO. En la figura las posiciones vacantes de la interfase se han representado como esferas semitransparentes. Nótese que para aumentar la claridad de las imágenes no se han representado las posiciones vacantes del vértice superior del octaedro  $\text{TiO}_6$ .



**5. II. c. Propiedades de Transporte. Dinámica de iones móviles en la interfase.**

La respuesta eléctrica de las heteroestructuras se ha medido mediante espectroscopia dieléctrica. Para ello se depositaron mediante evaporación dos electrodos rectangulares de plata en la superficie de las muestras. En muestras de test seleccionadas se depositaron contactos enterrados con técnicas de grabado iónico (ion milling) y fotolitografía. También se ha comprobado que la contribución del sustrato de STO así como la de las capas de STO a la conductividad de las muestras es despreciable. Sin embargo, la capacidad de estas muestras viene determinada por el sustrato de STO. Nótese, que para evitar medir directamente la conductividad superficial, en todas las muestras de este estudio, se ha crecido como última capa de las heteroestructuras una película de STO que a su vez actuará como capa pasivante. La medida produjo el mismo resultado que las medidas con contactos superficiales. Las medidas de conductividad lateral se han realizado con un analizador de impedancias HP4284A en el rango de frecuencia 20 Hz- 1 MHz y en temperaturas comprendidas entre 300 K y 673 K. Las muestras se dispusieron en una célula de cuarzo y las medidas se practicaron tanto en atmósfera convencional como en atmósfera de nitrógeno. Se observó que la medida no depende del tipo de atmósfera, por lo que no hay indicios de un proceso de desoxigenación durante las medidas. Con la geometría de medida empleada, el factor geométrico, para relacionar conductancia y conductividad, viene dado por la relación entre la distancia que separa los electrodos, 5 mm, y la sección transversal de las películas de YSZ (espesor de las películas  $\times$  5 mm), de tal forma que la conductividad es el resultado de multiplicar la conductancia obtenida de las medidas de admitancia y este factor geométrico. Se han realizado medidas de resistencia con un electrómetro y corriente continua. En ellas se ha comprobado que la respuesta eléctrica de las muestras se debe principalmente al movimiento de los iones ya que la conductividad medida es varios órdenes de magnitud inferior a la medida con corriente alterna.

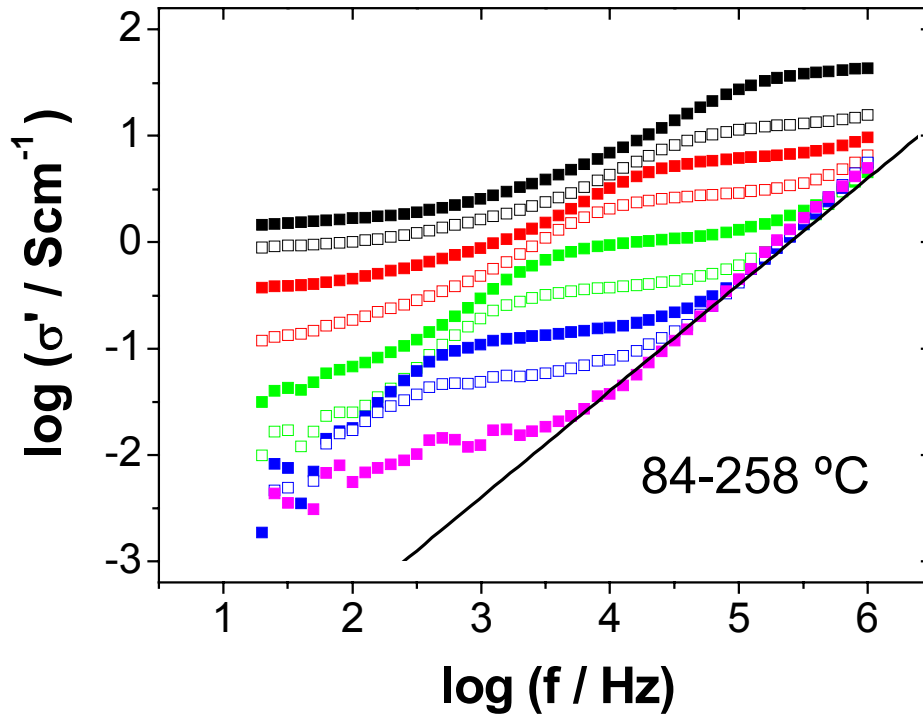


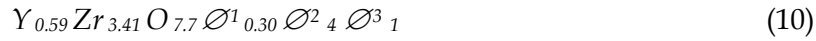
Figura 6: Medidas de conductividad en función de la frecuencia a distintas temperaturas (de arriba abajo en la figura la temperatura cambia desde 84 °C hasta 258 °C). Los datos se representan en escala logarítmica.

Para analizar la dinámica de iones se ha medido la respuesta en frecuencia de la conductividad en tricapas STO / YSZ /STO. En la figura 6 se han representado los espectros de la parte real de la conductividad en función de la frecuencia, en escala doble logarítmica, y para temperaturas entre 84 °C y 258 °C, de la muestra TSYS01a, donde una capa de 2 celdas unidad de YSZ queda confinada entre dos capas de 25 celdas unidad de STO cada una. En ella observamos el comportamiento característico de los conductores iónicos [21, 35 y 36]. A alta temperatura y alta frecuencia la conductividad muestra una zona plana independiente de la frecuencia cuyo valor corresponde al de la conductividad dc de largo alcance del material. Al bajar la frecuencia se observa una disminución de la conductividad debido a los efectos de bloqueo de los portadores iónicos en las fronteras de grano y en los electrodos metálicos de la muestra. Este fenómeno es característico de los conductores iónicos y su presencia se da a baja frecuencia o altas temperaturas, cuando el ion tiene suficiente tiempo para recorrer una larga distancia y alcanzar la superficie en la que se bloquea. La aparición de fenómenos de bloqueo es indicativa de que el transporte que estamos midiendo es debido a iones. Aumentando la frecuencia desde el plateau de conductividad dc nos encontramos con un cruce a otro régimen diferente que es

dispersivo. La frecuencia de cruce,  $\omega_p$ , de un régimen a otro, presenta la misma dependencia en temperatura que la conductividad dc. Hasta la fecha, todos los conductores iónicos presentan la característica respuesta potencial con la frecuencia de Jonscher [21]. La frecuencia de cruce,  $\omega_p$ , establece el cambio del régimen de conductividad dc, a un régimen dispersivo, donde la conductividad presenta una dependencia potencial con la frecuencia. La interpretación más aceptada de este evento, es que la aparición de la parte dispersiva de la conductividad es debida a las interacciones (correlaciones) entre los portadores de carga en su movimiento en el proceso de conducción [20-36]. Un cambio del régimen de dependencia potencial de la conductividad a uno de dependencia lineal, conocido como régimen de Perdidas Dieléctricas Planas [37-38], se presenta de forma universal en todos los conductores iónicos al aumentar la frecuencia y disminuir la temperatura. A pesar de que la presencia de este régimen potencial es universal y en el YSZ de volumen está caracterizado con un exponente  $n \approx 0.6$ , en la figura 3 se puede observar que la conductividad de la tricapa cambia de forma abrupta del régimen de conductividad dc al régimen de pérdidas dieléctricas planas, nótese que éste se ha representado en la figura como una línea negra que sirve de guía. La ausencia del régimen potencial de la conductividad, sólomente se ha observado en sistemas muy diluidos, donde la concentración de portadores es tan baja que la distancia entre ellos es lo suficientemente grande como para que no exista interacción entre los portadores. Nosotros hemos encontrado que en todas las heteroestructuras en las que el YSZ presenta un espesor en torno a dos celdas unidad, no parece existir el régimen potencial de la conductividad. La forma del espectro cambia a medida que aumenta el espesor de estas capas, adquiriendo cierta pendiente en vez del comportamiento plano visto en las más delgadas. Teniendo en cuenta el modelo estructural que se presentó en el anterior apartado y mediante un sencillo cálculo se puede estimar el número de posiciones accesibles en la interfase YSZ / STO. El número de vacantes que se presentan por celda unidad del  $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$  es:

$$Y_{0.59} Zr_{3.41} O_{7.7} \varnothing^1_{0.30} \quad (9)$$

donde el símbolo  $\varnothing^1$  representa las posiciones accesibles del oxígeno del YSZ de volumen. En la interfase de la heteroestructura sin embargo el número de posiciones accesibles para los aniones oxígeno va a ser:



siendo  $\varnothing^2$  y  $\varnothing^3$  las posiciones accesibles requeridas por el YSZ y el STO respectivamente. De esta manera el número de posiciones vacantes (accesibles) generadas en la interfase aumenta un factor 18 respecto del YSZ de volumen. Por lo que no se puede establecer que haya una disminución en la concentración de portadores en estas muestras sino que al contrario estos aumentan un factor 18. Con el modelo propuesto, la desaparición de las correlaciones iónicas se puede explicar a la vista del aumento del número de posiciones accesibles.

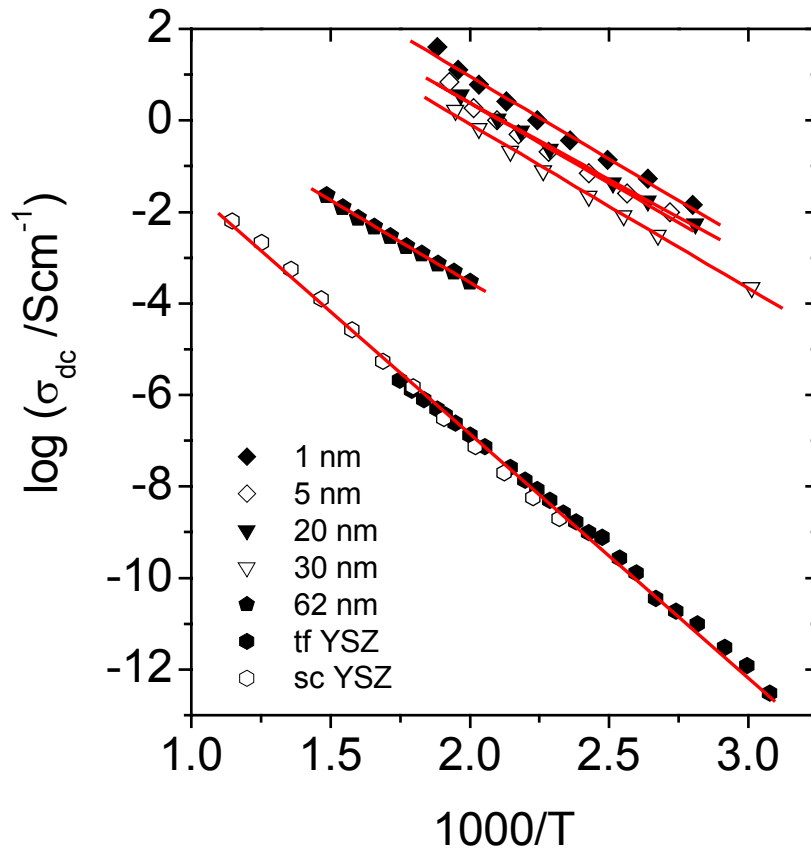


Figura 7: Gráficas de Arrhenius de todas las tricapas de este estudio. Se muestran también los datos de un monocristal de YSZ y una película de 700 nm de YSZ. En la leyenda se recoge la simbología empleada.

En la figura 7 se presenta la dependencia en temperatura de la conductividad dc de todas las tricapas analizadas, en una representación de tipo Arrhenius. Junto a los datos de las tricapas se han representado los datos correspondientes a un monocristal de YSZ y los datos de una película de 700 nm tomados de la referencia [12]. En estas muestras de volumen se observa el típico comportamiento de Arrhenius con una energía de activación alrededor de 1.1 eV y los valores de conductividad dc del YSZ que se pueden encontrar en la literatura. En las tricapas los resultados cambian

drásticamente. La tricapa con 60 nm de YSZ presenta un incremento en la conductividad dc de al menos 2 órdenes de magnitud, y la energía de activación desciende hasta 0.74 eV, lo que apunta a una disminución de la penalización energética a la difusión de los iones oxígeno respecto al valor de la energía de activación del YSZ monocristalino. Cuando se disminuye el espesor de la capa de YSZ hasta 60 celdas unidad (30 nm), la conductividad dc aumenta otros 3 ordenes de magnitud y la energía de activación alcanza el valor de 0.64 eV. Si continuamos disminuyendo el espesor de la capa de YSZ hasta dos celdas unidad, la conductividad aumenta con el inverso del espesor de la capa de YSZ, lo que quiere decir que la conductancia es independiente del espesor de la capa de YSZ. Este resultado apunta a que el proceso de conducción en estas muestras presenta un mecanismo de conducción interfacial en paralelo al mecanismo de conducción del volumen. La disminución del espesor de las capas de YSZ es equivalente a incrementar la contribución del mecanismo de conducción interfacial, de hecho en la tricapa con dos celdas unidad de YSZ, el transporte presenta esencialmente la contribución interfacial.

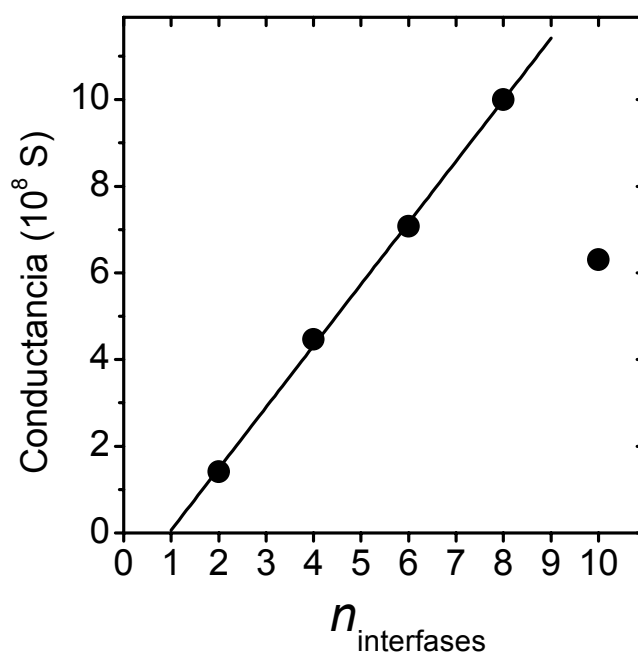


Figura 8: Conductancia de largo alcance o conductancia dc de superredes  $(YSZ_{2\text{ c. u.}} / STO_{25\text{ c. u.}})_x$  ( $0 < x < 5$ ) en función del número de interfases presentes en la heteroestructura.

Para explorar con más detalle esta posibilidad se han crecido superredes de composición  $(YSZ_{2\text{ c. u.}} / STO_{25\text{ c. u.}})_x$ , donde x representa el número de repeticiones y se ha cambiado desde 1 hasta 5. En la figura 8 se muestra el valor de conductancia dc de estas muestras en función del número de interfases y en ella se observa que la

conductancia de largo alcance escala con el número de interfases en superredes con un número de bicapas inferior a 5. La desviación del escalado en la superred de cinco bicapas se produce debido a la acumulación de desorden en la heteroestructura. Nótese que estos datos experimentales sugieren que la primera interfase YSZ / STO no parece contribuir a la elevada conductividad de las muestras. Esta es la interfase definida por el sustrato y la primera película de YSZ, por lo que realmente es diferente del resto de interfases del sistema. Este escalado junto con el valor de conductancia independiente del espesor de YSZ observado en las tricapas, constituye una evidencia de que el elevado valor de conductividad se origina en la interfase entre los dos materiales.

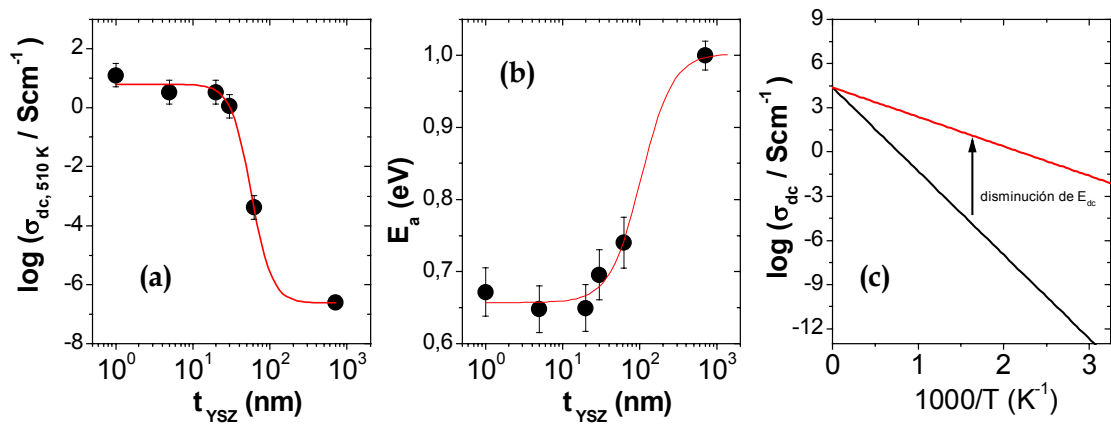


Figura 9: Evolución de la conductividad dc a 510 K (panel a) y de la energía de activación con el espesor de la película de YSZ (panel b)). El panel de la derecha ilustra el aumento de la conductividad dc a una temperatura dada al disminuir la energía de activación.

Este espectacular incremento de la conductividad dc es realmente interesante desde un punto de vista aplicado, pues posibilitaría el empleo de SOFC a temperatura ambiente. Por otra parte la comprensión del efecto de la interfase en la difusión de oxígeno en estos nuevos materiales, supone, desde un punto de vista fundamental, un verdadero reto. Mediante las medidas de transporte hemos encontrado diferentes evidencias que nos pueden ayudar a comprender el origen de la extraordinaria conductividad encontrada en este sistema.

- Los efectos nanoscópicos observados en el rango de espesores de YSZ indican que existe una superposición en paralelo de dos contribuciones al mecanismo de conducción de estas heteroestructuras, la del volumen y la interfacial. Las muestras presentan una elevada conductividad iónica siempre y cuando el valor de conductancia interfacial es superior a la conductancia de volumen. Los

valores de conductividad encontrados en las muestras de este estudio están en buen acuerdo con las predicciones realizadas por Kosacki y colaboradores [17]. En este trabajo se discute la posible existencia de un mecanismo de difusión interfacial que conduciría a un valor de conductividad de  $3 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $300 \text{ mS cm}^{-1}$  y una energía de activación de  $0.5 \text{ eV}$  cuando el espesor de la capa de YSZ se reduce hasta  $1.6 \text{ nm}$ .

- Como se puede observar en el panel (a) de la figura 9, el valor de la conductividad dc tomada a  $510 \text{ K}$  sufre un descenso brusco cuando el espesor de la capa de YSZ aumenta por encima de  $20 \text{ nm}$ . Algo parecido sucede con la energía de activación, en el panel de la derecha se aprecia que a partir de  $20 \text{ nm}$  la energía de activación aumenta repentinamente hasta el valor característico del YSZ masivo. La evolución desde el estado de alta conductividad y baja energía de activación, hasta el valor de conductividad y energía de activación del volumen se produce en una escala de longitud del orden de decenas de nanómetros. Tenemos entonces que las dos variables parecen compartir una escala de longitud muy similar, por lo que el mecanismo de conducción interfacial esta directamente relacionado con una disminución en la energía de activación desde  $1.1 \text{ eV}$  hasta  $0.64 \text{ eV}$ . En la literatura queda bien establecido que mediante la reducción de la energía de activación se consigue un aumento de la conductividad iónica [39]. A temperatura infinito ( $1/T = 0$  en la representación de Arrhenius), y debido a que la conductividad iónica es un proceso activado térmicamente, los iones se van a poder mover libremente por la estructura. Al disminuir la temperatura los iones sufren una penalización en su movimiento de la que da cuenta el valor de energía de activación. Esta penalización infiere un descenso en la conductividad del material, tanto más acusado, cuanto mayor sea la energía de activación, puesto que para un mismo material el valor de la conductividad extrapolado a temperatura infinito ha de ser el mismo (ver ilustración en el panel (c) de la figura 9).
- El análisis de la parte del espectro de alta frecuencia correspondiente a la región ac de la conductividad (ver figura 6) también nos aporta un indicio del origen del elevado valor de conductividad. Se ha encontrado que en las heteroestructuras YSZ/STO con espesor más delgado de YSZ, la parte potencial del espectro característica de los conductores iónicos y conocida

como respuesta de Jonscher [21] está ausente ( $n=0$ ) y consecuentemente desaparecen las correlaciones ion-ion. Este movimiento descorrelacionado de iones a lo largo de la interfase explica la reducción observada en la energía de activación. Como hemos comentado en la introducción la energía de activación  $E_a$  se puede expresar como la suma de dos energías. La primera es debida a la localización del ion en su posición y viene determinada por la estructura ( $E_b$ ) y la segunda es un término de movilidad que mide la interacción entre portadores ( $E_m$ ). El movimiento descorrelacionado de iones implica la reducción de  $E_m$  y ha sido observado tanto en sistemas con reducida concentración de portadores como a elevadas temperaturas [39] donde las correlaciones desaparecen. En ambos casos el valor de  $E_a$  tiende a  $E_b$ . El Coupling Model [22] propone que las tres energías están relacionadas mediante la expresión  $E_a = E_b / (1-n)$  (8). De tal manera que la desaparición de las correlaciones ( $n=0$ ) lleva asociado la supresión de la energía de movilidad y consecuentemente la reducción de la energía de activación macroscópica. La elevada densidad de vacantes y la fuerte tensión epitaxial del YSZ en el plano parecen ser el origen del movimiento descorrelacionado de iones.



### **6. III. Conclusiones**

- El crecimiento epitaxial de heteroestructuras YSZ / STO ha dado lugar a la formación de una interfase de alta movilidad iónica donde el valor de conductividad dc es ocho órdenes de magnitud superior al obtenido en el YSZ masivo. Este hecho abre la posibilidad de una drástica reducción de la temperatura de funcionamiento de las celdas de combustible de óxidos sólidos ( $\approx 700$  °C), alcanzando los valores prácticos de conductividad ( $10 \text{ mS cm}^{-1}$ ) ligeramente por encima de temperatura ambiente.
- A la vista de los resultados obtenidos en la caracterización estructural y eléctrica de los materiales, parece ser que el gran aumento observado en las medidas de conductividad pudiera ser debido a la aparición de un mecanismo de difusión interfacial en paralelo con el mecanismo de difusión del volumen. La aparición de este nuevo mecanismo es debida a la coherencia estructural de los dos materiales en el plano interfacial y a la introducción de una tensión expansiva en el plano del YSZ del 7%. En la interfase se genera una elevada densidad de posiciones accesibles a los portadores de carga, donde los iones pueden establecer un movimiento de largo alcance ausente de correlaciones. El movimiento descorrelacionado de los iones implica una disminución de la energía de activación del proceso difusivo que tiene como consecuencia el aumento de la conductividad del material.
- La combinación de tensión epitaxial y la formación de interfases heterogéneas, junto con la comprensión de los mecanismos de conducción interfacial, abre una nueva posibilidad en el diseño de heteroestructuras artificiales que de lugar a electrolitos sólidos que alcancen una elevada conductividad eléctrica a temperatura ambiente, y quizás a dispositivos más allá de las celdas de combustible.

## 6. IV. Referencias

- [1] J. B. Goodenough, *Nature (London)* 404, 821 (2000)
- [2] A. V. Chadwick, *Nature (London)* 408, 925 (2000)
- [3] Nature insight. Materials for clean energy. *Nature (London)* 414, 331 (2001)
- [4] R. M. Ormerod *Chem Soc. Rev.* 32, 17 (2003)
- [5] J. B. Goodenough. *Annu. Rev. Mater. Res.* 33, 91 (2003)
- [6] J. W. Fergus. *J. Power Sources* 162, 30 (2006)
- [7] N. P. Brandon, S. Skinner and B. C. H. Steele. *Annual Review of Materials Research* 33, 183 (2003)
- [8] Z. P. Shao and S. M. Haile. *Nature* 431 170 (2004)
- [9] Y. Yoo. *J. Power Sources* 160, 202 (2006)
- [10] H. Huang, M. Nakamura, P. C. Su, R. Fasching, Y. Saito and F. B. Prinz. *J. Electrochem. Soc.* 154, B20 (2007)
- [11] J. Kincs and S. W. Martin. *Phys. Rev. Lett.* 76, 70 (1996)
- [12] A. Rivera, J. Santamaría and C. León, *Appl. Phys. Lett.* 78, 610 (2001)
- [13] I. Kosacki, B. Gorman and H.U. Anderson, *Electrochem. Soc. Proc.* 97, 631 (1998); S. Azad, O. A. Marina, C. M. Wang, L. Saraf, V. Shutthanandan, D. E. McCready, A. El-Azab, J. E. Jaffe, M. H. Engelhard, C. H. F. Peden, and S. Thevuthasan. *Appl. Phys. Lett.* 86, 131906 (2005)
- [14] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson and P. Colomban, *J. Am. Ceram. Soc.* 84, 2007 (2001)
- [15] J. Maier. *Solid State Ionics* 131, 13 (2000)
- [16] N. Sata, K. Eberman, K. Eberl and J. Maier. *Nature* 408, 946 (2000)
- [17] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley and D. H. Lowndes. *Solid State Ionics* 176, 1319 (2005)
- [18] W. Nerst. *Z. Electrochem.* 6, 41 (1899).
- [19] A. Pimenov, J. Ullrich, P. Lunkenheimer, A. Loidl and C. H. Ruscher. *Solid State Ionics* 109, 111-118 (1998)
- [20] Carlos León Yebra. *Relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos cristalinos*, Tesis Doctoral UCM (Madrid 1997)
- [21] A. K. Jonscher. *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectric, London, 1983)
- [22] K. L. Ngai, A. K. Jonscher and C. T. White. *Nature* 277, 185 (1979)

- [23] K. Funke. *Prog. Solid St. Chem.* 22, 11 (1993)
- [24] K. Funke, R. D. Banhatti, S. Brückner, C. Cramer and D. Wilmer. *Solid State Ionics* 154, 65 (2002)
- [25] K. L. Ngai and K. Y. Tsang. *Phys. Rev E* 60, 4511 (1999)
- [26] K. Y. Tsang and K. L. Ngai. *Phys. Rev. E* 54, R3067 (1996)
- [27] K. L. Ngai. *J. Chem. Phys.* 109, 6982 (1998)
- [28] K. L. Ngai and S. W. Martin. *Phys. Rev. B* 40, 10550 (1989)
- [29] K. L. Ngai. *J. of Non-Cryst. Solids* 248, 194 (1999)
- [30] K. L. Ngai and A. K. Rizos. *Phys. Rev. Lett.* 76, 1296 (1996)
- [31] C. Cramer M. Buscher, *Solid State Ionics* 105, 109 (1998).
- [32] C. Cramer, K. Funke, M. Buscher, A. Happe, *Philos. Mag. B* 71, 713 (1995).
- [33] C. Cramer, K. Funke, T. Saatkamp, *Philos. Mag.* 71, 701 (1995).
- [34] K.L. Ngai, C. Cramer, T. Saatkamp and K. Funke. *Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials*, editado por M. Giordano, D. Leporini and M.P. Tosi (World Scientific, Singapore, 1996).
- [35] C. A. Angell. *Chem. Rev.* 90, 523 (1990)
- [36] F. Kremer, A. Schönhalz., *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer, 2002)
- [37] W. K. Lee, J. F. Liu and A. S. Nowick. *Phys. Rev. Lett.* 67, 1559 (1991)
- [38] C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaría, K. L. Ngai, *Phys. Rev. Lett.* 86, 1279 (2001)
- [39] K. L. Ngai. *Phil. Mag. B* 77, 187 (1998)

## Capítulo VII

### Conclusiones

El trabajo descrito a lo largo de esta memoria ha consistido en la caracterización de diferentes heteroestructuras de óxidos de metales de transición donde las interfases entre los dos constituyentes juegan un papel decisivo tanto en las características estructurales como físicas de los constituyentes individuales.

Los efectos más significativos encontrados en cada constituyente individual depende fuertemente de la heteroestructura, y por lo tanto de la interfase, que consideremos. Los principales resultados encontrados se pueden resumir en:

- **YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> / SrTiO<sub>3</sub>** : Mediante el estudio del sistema YBCO / STO hemos podido comprobar que la interfase entre ambos materiales, a priori, no juega ningún papel importante en las propiedades de los óxidos. Los efectos que esta induce están relacionados con el desorden presente en el sistema y el mecanismo de crecimiento del YBCO. La interfase entre estos dos materiales genera fronteras de antifase en las películas de YBCO que está directamente relacionada con la depresión de la temperatura crítica de transición superconductora del superconductor. A su vez, se ha encontrado que el mecanismo de crecimiento impone la pérdida de cadenas en la interfase y se induce un mecanismo de crecimiento que no es del tipo “Bloque a Bloque”, mecanismo con el que habitualmente crecen este tipo de óxidos. Al reducir el tamaño del superconductor hasta el límite bidimensional (una celda unidad) hemos visto que se induce una transición metal-aislante debida, en principio, al efecto del desorden generado en la interfase.
- **YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> / LaMnO<sub>3</sub>** : En este capítulo hemos comprobado como la interfase juega un papel primordial en la física de ambos compuestos. Hemos encontrado dos fases diferentes del LMO donde cambia el magnetismo del material. La primera de ellas es una fase cúbica ferromagnética, mientras que la otra es una fase ortorrómbica donde no parece existir ferromagnetismo. La

presencia de ferromagnetismo en estas muestras puede ser debida aun proceso de transferencia de carga (electrones) desde las capas del LMO hacia las películas de YBCO, que se manifiesta según el grado de tensión epitaxial de la heteroestructura. El YBCO presenta una fuerte disminución de la  $T_C$ , de distinta naturaleza a la que genera el desorden, debida a la competición de los ordenes ferromagnético y superconductor en la interfase y en menor medida al posible infradopado de las películas de YBCO por la transferencia de carga. En ausencia de ferromagnetismo en las capas de LMO el YBCO no presenta la  $T_C$  deprimida respecto a la encontrada en el sistema YBCO / STO.

- **LaMnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>**: La física de estos dos materiales cuando se enfrentan en una heteroestructura queda gobernada por la reconstrucción electrónica que se produce en la interfase. A falta de experimentos de dicroísmo y reflectividad de neutrones en grandes instalaciones, ya solicitados, hemos encontrado una fase ferromagnética metálica en el LMO en ausencia de Mn<sup>4+</sup> y una fase del STO que tiene un comportamiento metálico y donde el Ti se encuentra en estado de oxidación 3+. La fase ferromagnética del LMO es segregada de una fase muy distorsionada del LMO que nuclea sobre STO de volumen. La aparición de la fase metálica de STO está asociada a un elevado grado de tensión epitaxial que induce una fuerte distorsión en su estructura.
- **(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub>/SrTiO<sub>3</sub>**: En la serie de experimentos que combinan estos dos materiales hemos hallado que el plano interfacial presenta una estructura muy abierta debido a la generación de posiciones accesibles, donde los iones oxígeno difunden con gran facilidad con una dinámica caracterizada por la ausencia de correlaciones y una menor penalización energética. Hemos encontrado valores de la conductividad dc del material hasta ocho órdenes de magnitud superiores a los que presenta el YSZ masivo, alcanzando los valores prácticos de conductividad de las celdas de combustible, ligeramente por encima de temperatura ambiente.