



Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid

Estructura y Magnetotransporte de Interfases de Óxidos Complejos

Memoria presentada por

Maria Vanessa Peña Hidalgo

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Director

Jacobo Santamaría Sánchez-Barriga

Madrid 2006

A mis padres
A David
A Carlos

Agradecimientos

Hace ya cinco años, el Profesor Iván Schuller me aconsejaba que, a diferencia del resto de jóvenes recién licenciados, me dedicase “a integrar” en lugar de “derivar”. Con este consejo me animaba a realizar esta tesis que a día de hoy presento, iniciar una carrera en la investigación, y ojalá, continuar muchos años en este “negocio” con el mismo entusiasmo que él desprende. Vaya mi primer agradecimiento a Iván.

Quien entonces me presentó al Profesor Iván Schuller es mi director de tesis, Jacobo Santamaría, al que le tengo que agradecer, en resumen, que me haya dirigido esta tesis. Durante estos casi seis años en el grupo de Jacobo, he estado rodeada de muchos compañeros: Carlos, Zouhair, Maria, Diego, Alberto, Javier, Barriocanal, Marco Antonio, Cristina y Flavio, algunos siguen, otros se fueron y otros se han incorporado recientemente. Todos me han aportado algo, y a todos les tengo que agradecer algo.

Quiero agradecer a los que durante este periodo han sido directores del Departamento de Física Aplicada III, los profesores José Luis Sebastián y Germán González, que siempre me han facilitado y proporcionado todo lo que en estos años he necesitado. Hago extensivo este agradecimiento a todos los miembros del departamento, así cómo a los técnicos Rosa, Pablo y a Fernando que siempre me han ayudado en lo que he necesitado con gran amabilidad.

Quiero agradecer también al profesor Javier Piqueras y a Paloma Fernández, director y secretaria académica del Departamento de Materiales que siempre me proporcionado cualquier documento, firma, etc. que he necesitado. Del mismo departamento quiere agradecer al profesor José Luis Vicent su asistencia como tutor del programa de doctorado.

Quiero agradecer a Julián Velázquez y Emilio Matesanz, técnicos del CAI de difracción de rayos x de la UCM, por su ayuda, paciencia, explicaciones, etc.,etc. Y al director de este CAI, el Prof. José M^a González-Calbet. Del mismo modo quiero agradecer a Julio Romero, técnico del CAI de SQUID y a su director el Prof. Regino Saez Puche, donde se han realizado muchas de las medidas magnéticas de esta tesis. A

Luis Puebla, director del CAI de Microscopia de la UCM, por facilitarme siempre cualquier cosa que he necesitado, y por su puesto a Adrián que siempre a estado dispuesto a ayudarme con los microscopios.

Del ICMM del CSIC tengo que agradecer a José Luis Martínez, Mar García, y Norbert Nemes las medidas de magnetotransporte que se han realizado allí, y su colaboración en todo el trabajo desarrollado en esta tesis.

A Suzanne te Velthuis, y Axel Hoffman de Argonne Nacional Laboratory (IL) les agradezco su colaboración en las medidas de neutrones.

En otro orden de cosas, tengo que agradecer al Prof. Steven Pennycook del Laboratorio Nacional de Oak Ridge, TN, que me diera la oportunidad de realizar una estancia de un mes, que finalmente derivó en casi tres, en su laboratorio en otoño de 2003. Tengo que agradecer a su grupo la amabilidad que siempre tuvieron conmigo: Andy, Naoya, Albina, Matt, Yiping, Richard y Klaus y a los técnicos Julia y Bill. Por supuesto le agradezco a Maria Varela toda su asistencia, enseñanzas y techo, mientras estuve allí. Quiero recordar a Teresa y Benjamín por alegrarme los domingos durante mi estancia en Tennessee.

Al Prof. Iván K. Schuller de la Universidad de San Diego, California, le agradezco que me permitiera realizar una estancia de cuatro meses en su grupo, durante el otoño de 2005. No sólo por la oportunidad de realizar unos experimentos allí, sino más importante, por convivir en la atmósfera de entusiasmo que allí se respira, y por aprender cómo “hacer ciencia”. Le agradezco al Dr. Thomas Gredig su colaboración y a los miembros del grupo: Maribel, Bernd, Thomas, Casey, Igor, Amos, Corneliu, Changpeng, Zhipan, Joseph, (little)Casey y David. Vaya aparte la “armada española”: Rafa, Félix y Javier, habéis hecho que estos cuatro meses hayan sido realmente especiales. A Javier Villegas le tengo que agradecer más de lo que puedo explicar aquí (y por supuesto a Marie), creo que ya sabes lo que quiero decir.

A mis amigos, que me habéis ayudado a aguantar todo este tiempo manteniendo la cordura o al menos que lo pareciera: Carlos, Javier, Marie, Raquel, Ana, Juanma, (joven)Juan, Rafa, Belén, Gema, Sergio, Rosen y Roni ... y mis nuevas amigas al otro lado del charco (de la Holla, como diríamos en la Jolla) Baha y Margie.

Y como no, la parte mas importante, mi familia. A mis padres les tengo que agradecer tanto, que bueno, sólo espero que estén orgullosos y eso les compense “todos los disgustos” de estos años. A mi hermano, David, sólo le puedo decir que para mi es un ejemplo y que este trabajo haya llegado a buen puerto, se lo debo a él. Pero

indudablemente la persona que mas ha sufrido y mas ha disfrutado (me temo que en mayor proporción lo primero que lo segundo, lo siento!) ha sido Carlos. Sin ti no hubiese sido posible. Gracias.

Ale, ale!

| | |
|---|---------------|
| I. Introducción..... | 1 |
| I.1. Oxidos de magnetorresistencia colosal y separación de fases..... | 3 |
| I.2. Heteroestructuras de materiales ferromagnéticos y superconductores de óxidos complejos..... | 10 |
| I.3. Referencias..... | 14 |
| II. Técnicas Experimentales..... | 17 |
| II.1. Crecimiento de películas delgadas: | |
| sistema de pulverización catódica..... | 17 |
| II.2. Caracterización estructural..... | 18 |
| II.2.1. Difracción de rayos x..... | 18 |
| II.2.1.1. Obtención de los difractogramas..... | 19 |
| II.2.2.2. Difracción de ángulo alto..... | 20 |
| II.2.1.3. Difracción de ángulo bajo..... | 22 |
| II.2.1.4. Difracción de rayos x de una superred..... | 23 |
| II.2.1.5. Mapas de espacio recíproco..... | 27 |
| II.2.2. Microscopia electrónica de transmisión..... | 29 |
| II.2.2.1. Microscopia electrónica de transmisión..... | 29 |
| II.2.2.2. Microscopia electrónica de transmisión y Barrido (STEM). Técnica de contraste Z..... | 30 |
| II.2.2.3. Espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS)..... | 33 |
| II.2.2.4. Preparación de muestras para TEM y STEM..... | 35 |

| | |
|--|----|
| II.3. Medida de las propiedades de transporte eléctrico..... | 36 |
| II.3.1. Criostato de ciclo cerrado de He..... | 36 |
| II.3.2. Sistema PPMS..... | 37 |
| II.3.3. Métodos de medida..... | 37 |
| II.3.3.1. Resistencia frente a temperatura..... | 37 |
| II.3.3.2. Medidas de magnetotransporte..... | 38 |
| II.4. Magnetómetro de interferencia cuántica superconductora (SQUID)..... | 39 |
| II.5. Referencias..... | 40 |

III. Películas Delgadas de Manganita

| | |
|--|-----------|
| La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃..... | 42 |
| III.1. Películas delgadas de La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ | 46 |
| III.2. Crecimiento de películas delgadas..... | 48 |
| III.2.1. Calibración del ritmo de crecimiento..... | 48 |
| III.2.2. Crecimiento de películas delgadas de LCMO..... | 49 |
| III.2.3 Caracterización eléctrica de las películas de LCMO: resistencia frente a temperatura..... | 52 |
| III.3. Crecimiento de películas delgadas de La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ tensionadas..... | 53 |
| III.4. Películas de LCMO tensionadas sobre STO..... | 55 |
| III.4.1. Caracterización estructural..... | 55 |
| III.4.2. Propiedades magnéticas y de transporte..... | 60 |
| III.4.3. Análisis con EELS..... | 63 |
| III.5. Películas de LCMO tensionadas sobre SLAO..... | 66 |
| III.5.1. Caracterización estructural..... | 66 |
| III.5.2. Propiedades magnéticas y de transporte..... | 70 |
| III.5.3. Análisis con EELS..... | 73 |
| III.6. Conclusiones..... | 81 |
| III.7. Referencias..... | 83 |

| | |
|---|------------|
| IV. Interacción Entre Ferromagnetismo y Superconductividad..... | 86 |
| IV.1. Crecimiento y heteroestructuras de YBCO/LCMO..... | 95 |
| IV.2. Superconductividad y ferromagnetismo en superredes LCMO/YBCO..... | 96 |
| IV.3. Efecto de proximidad F/S de largo alcance en heteroestructuras LCMO/YBCO..... | 113 |
| IV.4. Difusión de espines en interfases LCMO/YBCO..... | 119 |
| IV.5. Magnetorresistencia gigante en tricapas LCMO/YBCO/LCMO..... | 130 |
| IV.5.1 Medidas magnéticas..... | 133 |
| IV.5.2. Reflectometría de neutrones polarizados..... | 134 |
| IV.6. Magnetorresistencia en superredes LCMO/YBCO..... | 136 |
| IV.7. Magnetotransporte en bicapas YBCO/LCMO..... | 137 |
| IV.8. Conclusiones..... | 143 |
| IV.9. Referencias..... | 145 |
| V. Conclusiones..... | 149 |

Capítulo I: Introducción

El desarrollo en las técnicas de deposición de películas delgadas ha propiciado un avance reciente en el crecimiento de heteroestructuras de óxidos con precisión atómica. A su vez, esto ha permitido estudiar los fenómenos físicos de los materiales en condiciones tales que su dimensión coincide con alguna de las escalas que caracterizan sus propiedades físicas.

Los óxidos complejos de metales de transición son importantes por que constituyen una categoría en la que se puede estudiar casi cualquier propiedad física: superconducción, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, comportamiento metálico, aislante, ferroelectricidad, multiferroicidad, etc.

En este trabajo nos hemos centrado en dos problemas: la tensión epitaxial y separación de fases en las manganitas y la interacción entre ferromagnetismo/superconductividad. Ambos problemas tienen en común 1) la necesidad de crecer de manera controlada películas de espesor nanométrico y 2) que los fenómenos que tienen lugar están regidos por la estructura de la interfase.

En el caso de las manganitas, la interacción entre los grados de libertad orbitales, de carga, espín, y de la red justificaría la tendencia de estos materiales a estabilizar patrones en escala nanométrica, y se caracterizan por que en el estado fundamental, una muestra químicamente homogénea, presenta la coexistencia de varias fases. En este sentido, existen evidencias directas de una separación de fases micrométrica¹, pero diversas teorías hablan de una separación de fases en escala nanométrica, cuyo origen estaría relacionado con las distorsiones estructurales, y en particular con distribución de los iones trivalentes/divalentes no aleatoria (La/Ca en nuestro caso particular) y con un campo tensión no homogéneo² debido al acoplo electrón-red, o lo que es lo mismo, ligando los grados de libertad electrónicos y elásticos. Por tanto, la posibilidad de crecer películas bidimensionales, en las que la caracterización no se vea afectada por los

defectos relativos a la relajación sobre un sustrato con alto grado de tensión epitaxial nos permitirá investigar esto.

Por otra parte, ferromagnetismo y superconductividad son dos fenómenos cuyos parámetros de orden son antagónicos, ya que el ferromagnetismo tiende a ordenar los espines de forma paralela, mientras que en la superconductividad se ordenan de forma antiparalela, de forma que la fuerte interacción entre ambos fenómenos cooperativos resulta en la incompatibilidad de su concurrencia simultánea en la misma región de una muestra. Las estructuras ferromagnético/superconductor construidas artificialmente resultan ser el escenario ideal para estudiar esta interacción de forma experimental. Debido al efecto de proximidad, el parámetro de orden superconductor penetra dentro del material ferromagnético hasta una cierta distancia. Puesto que una de las orientaciones de espín está desfavorecida, la escala en la que sucede el efecto de proximidad F/S esta reducida. Sin embargo, veremos que en una región en el entorno de la interfase entre ambos materiales, la superconductividad pervive en el material ferromagnético, y que además está deprimida dentro del material superconductor debido al efecto del campo de canje del ferromagnético.

Por tanto, la interfase entre óxidos se convierte en un escenario nuevo para diseñar nuevas propiedades y para controlar la estructura electrónica de estos óxidos.

El trabajo se organiza como sigue, en primer lugar se realizará una introducción general de los dos problemas a tratar en este trabajo, para posteriormente describir las técnicas experimentales que se han utilizado. Se dedica un capítulo, formado por tres partes distintas, al crecimiento y caracterización tanto estructural como de transporte y magnética de películas delgadas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) sobre diferentes sustratos que conferirán distintos grados de tensión epitaxial. En primer lugar se realiza un estudio general, a continuación se crecerán películas que soportan una tensión de tracción en el plano, y finalmente películas con una tensión de compresión en el plano. El siguiente capítulo se centra en el estudio de la interacción entre materiales ferromagnéticos y superconductores, mediante el crecimiento de diversas heteroestructuras de óxidos $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO). Veremos que es posible crecer estas heteroestructuras con muy alta calidad estructural. Determinaremos la coexistencia de superconductividad y magnetismo mediante medidas de transporte y SQUID, y además veremos en qué escalas coexisten e interactúan ambos fenómenos dentro del marco de la teoría del efecto de proximidad

F/S y la difusión de espines polarizados. A continuación, se va a analizar un nuevo tipo de magnetorresistencia gigante en heteroestructuras de óxidos complejos, que presenta puntos en común con la conocida en superredes metálicas, pero que aporta ciertas peculiaridades que analizaremos en el marco de efectos de transporte dependientes de espín. Se finalizara este trabajo aportando unas conclusiones generales.

I.1. Óxidos de magnetorresistencia colosal y separación de fases

Las manganitas pertenecen a un grupo amplio de compuestos en los que el efecto de las correlaciones electrónicas juega un papel crucial en su comportamiento, y que genericamente se denominan como *sistemas electrónicos fuertemente correlacionados*. Es posible resumir los aspectos más significativos de las manganitas con los siguientes conceptos: i) La gran relevancia de la competición entre fases muy distintas. Este es un ingrediente común en los sistemas electrónicos fuertemente correlacionados, en los que la competición de las fases es inevitable; y ii) en muchos materiales, esta competición entre fases induce estados estables en los que los portadores no están distribuidos de forma homogénea, sino que forman patrones de distribución inhomogéneos.

En la actualidad, existe un enorme interés en el estudio de las manganitas, y de los sistemas fuertemente correlacionados en general, esto es debido fundamentalmente a las siguientes razones:

- Las *propiedades de magnetotransporte* de estos compuestos. Con la aplicación de campos magnéticos bajos la resistividad cambia órdenes de magnitud, es lo que se conoce como “Magnetorresistencia Colosal” (CMR). Esto sucede fundamentalmente por que las propiedades de transporte de las manganitas son muy sensibles a pequeñas perturbaciones externas.
- Las manganitas poseen, en general, unos *diagramas de fases* muy complejos, ver la figura 1.1, en los que se exhiben una gran variedad de fases, con órdenes inusuales de espín, carga y orbital, siendo este último característico de sistemas donde al menos hay dos orbitales activos por ión^{3,4}. Estos cuatro grados de libertad activos conducen a una fenomenología muy rica con abundantes fases, y que se han identificado experimentalmente utilizando una gran variedad de técnicas, como se verá más adelante. La competición entre fases en las fronteras producen, además, fenómenos muy interesantes.

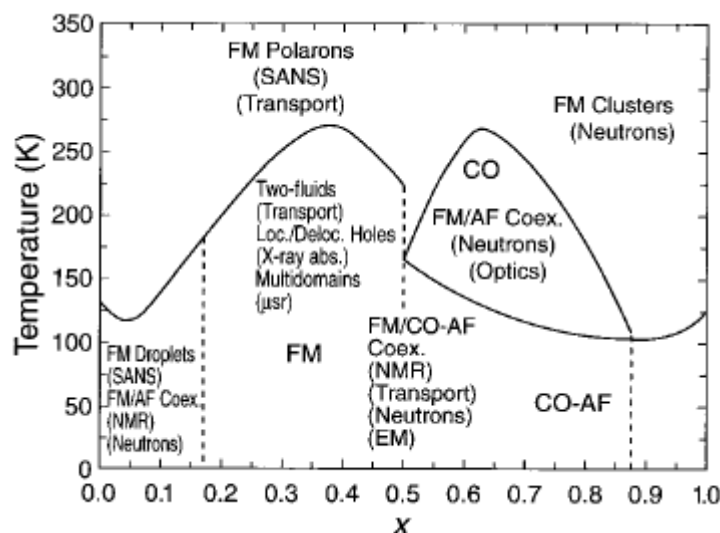


Figura 1.1. Diagrama de fases de la manganita de La, Ca. Se muestran algunas de las técnicas experimentales que determinaron la fase correspondiente⁵.

- Incluso los mejores monocristales de manganitas son *intrínsecamente inhomogéneos*. En otras palabras, los estados formados en estos sistemas están dominados por la coexistencia de clusters de fases que compiten. Típicamente estas fases son ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AF). Son precisamente estas inhomogeneidades las que pueden explicar los valores inusualmente altos de MR en las manganitas. Además es posible extrapolar el estudio de las inhomogeneidades de las manganitas a otros óxidos en los que existe competición entre fases, como en el caso, por ejemplo, de los cupratos superconductores.

Las manganitas tienden a la separación de fases de tamaño nanométrico: estados en los que dos fases que compiten forman patrones inhomogéneos con un tamaño de $\approx 10^{-9}$ m, aunque existen experimentos que muestran un comportamiento complejo hasta la escala micrométrica. La expresión “separación de fases”, muy utilizada en el ámbito de los cupratos, se refiere a dos fases que compiten para crear inhomogeneidades. Estas fases pueden tener, o no, distinta densidad electrónica, pero generalmente son ferromagnéticas (espines alineados paralelamente), y antiferromagnéticas con orden de carga (siguiendo un patrón escalonado de espines \uparrow y \downarrow). En este sentido puede resultar confuso el término “fase”, ya que estrictamente se refiere al concepto termodinámico para dar cuenta del alto número de electrones. Sin embargo se puede observar la formación de estos patrones en los estados inhomogéneos, experimentalmente o mediante cálculos teóricos, y se muestra que localmente, a nivel del espaciado de la red,

los estados son muy similares a los observados en otras porciones del diagrama de fases donde sólo una de las fases que compiten domina. En otras palabras, los “clusters” o “stripes” encontrados en los estados inhomogéneos se pueden describir como pequeñas porciones a escala nanométrica de las fases homogéneas en volumen del diagrama de fases a baja temperatura. Por esta razón “separación de fases” es la terminología que se utiliza a menudo para hacer referencia a los estados en los que coexisten clusters de tamaño nanométrico, aunque el termino no sea totalmente riguroso.

La coexistencia de estas fases que compiten y que presentan diferentes grados de libertad como la carga, el orbital, la red y el espín, conducen a una “complejidad” física que es característica de estos sistemas. De esta forma es posible “sintonizar” unas u otras propiedades cambiando factores tales como los tamaños iónicos, la composición química, etc. Con frecuencia, el equilibrio entre las fases que compiten es sutil, y pequeños cambios en la composición pueden conducir a cambios enormes en las propiedades físicas.

En general, por las características eléctricas y magnéticas de estos materiales, los dos estados competitivos son el ferromagnético y metálico y el antiferromagnético y aislante, que están separados por una transición de primer orden^{6,7}. Sin embargo, por la fuerte correlación entre distintos grados de libertad, la introducción de desorden en el sistema (por ejemplo mediante distorsiones químicas producidas por el dopado del catión divalente, fluctuaciones de la densidad de dopado o la introducción de campos de tensión) puede conducir a que la región donde coexisten estos dos estados antagónicos se modifique de forma dramática. En este régimen aún existe una tendencia hacia las correlaciones ferromagnéticas-metálicas o antiferromagnéticas-aislantes de corto alcance. Sin embargo, globalmente ninguno de los dos estados domina y pequeñas perturbaciones, como la aplicación de un campo magnético, pueden conducir a grandes cambios, ya que sólo se necesita ordenar los momentos magnéticos alineados al azar de regiones nanométricas para convertir al sistema globalmente ferromagnético. La fragilidad del sistema, como se muestra en la figura 1.2, implica que muchas perturbaciones aparte del campo magnético, como la presión, la tensión epitaxial, campos eléctricos, etc pueden inducir grandes cambios^{6,7}.

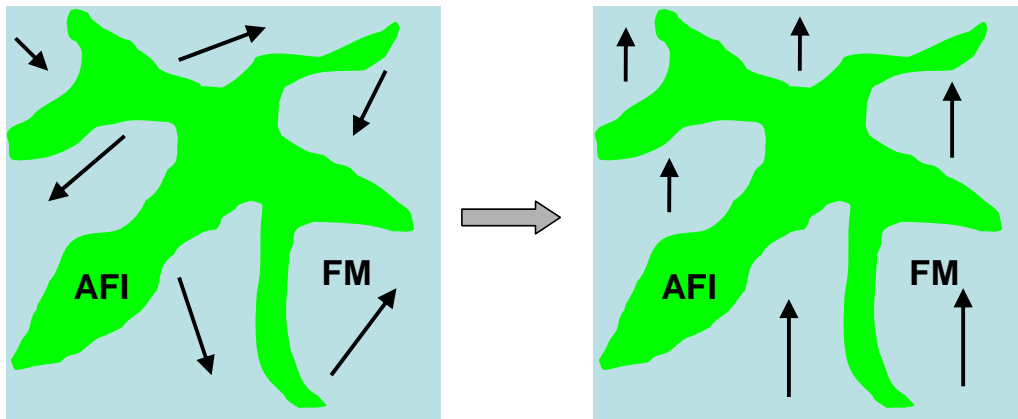


Figura 1.2. Esquema del estado propuesto para las manganitas en el que coexisten regiones FM (ferromagnéticas y metálicas) con momentos alineados aleatoriamente junto con regiones AFI (antiferromagnéticas y aislantes), que tras una perturbación puede alinearse ferromagnéticamente.

Existen cálculos que incorporan el efecto de la competición de fases y que son capaces de reproducir la enorme magnetorresistencia observada experimentalmente^{8,9}, lo que sugiere que el efecto de CMR no ocurriría sin la coexistencia de los estados que compiten y la interacción necesaria para nuclear inhomogeneidades. Además al incorporar en los cálculos efectos de largo alcance como fuerzas coulombianas¹⁰ o distorsiones cooperativas del octaedro de oxígeno¹¹ se sugiere que un desorden muy débil, incluso infinitesimal^{10,12} puede ser suficiente para inducir inhomogeneidades.

La coexistencia de fases competitivas en regiones frontera del diagrama de fases también se ha observado experimentalmente mediante medidas de STM y conductancia diferencial¹³, en las que por encima de T_C las imágenes sólo muestran un comportamiento aislante, sin embargo, por debajo de T_C se observa una separación de fases inhomogénea donde coexisten regiones metálicas y otras aislantes pero que dependen fuertemente, en tamaño y estructura, del campo magnético aplicado. Esto sugiere que la transición y el comportamiento magnetorresistivo asociado puede explicarse como una percolación de dominios ferromagnéticos y metálicos. Además se observa la existencia de lo que denominan “nubes” (clouds) como regiones intermedias, con tamaños de típicamente unas decenas de nanómetros, pero que pueden formar agregados de hasta centenares de nanómetros, lo que indicaría la presencia de inhomogeneidades electrónicas estáticas, e implicaría la existencia de regiones con diferente estado de oxidación del Mn, o lo que es lo mismo, con distinta concentración de huecos.

Cálculos sin desorden explícito, pero que incorporan efectos de tensión epitaxial también conducen a la formación de inhomogeneidades². Aunque la discusión en los detalles del origen de la formación de las inhomogeneidades electrónicas está en debate, su relevancia para entender las manganitas está ampliamente aceptada, y más aún demostrada experimentalmente. Además, hay multitud de estudios que resaltan la importancia de los efectos de tensión epitaxial sobre la estructura cristalina para comprender la separación de fases^{14,15}. Estas distorsiones estructurales pueden estar relacionadas con el desplazamiento de los oxígenos o con la distorsión Jahn-Teller alrededor de los electrones localizados e_g en el octaedro de Mn^{+3} ^{16,17}. Se conoce experimentalmente que para una concentración dada de huecos las propiedades de las manganitas dependen fuertemente de una característica geométrica denominada *factor de tolerancia*, que se define: $\Gamma = d_{A-O} / (\sqrt{2}d_{Mn-O})$, donde d_{A-O} es la distancia entre la posición A, catión divalente o trivalente, al oxígeno más cercano, mientras que la distancia d_{Mn-O} es la más corta entre iones de la estructura. Puesto que el cubo sin distorsionar tiene un enlace Mn-O-Mn recto, quedando las distancias $d_{A-O} = \sqrt{2}$, y $d_{Mn-O} = 1$ en unidades de distancia Mn-O, entonces $\Gamma = 1$ en este sistema perfecto. Sin embargo, los iones A pueden ser demasiado pequeños para rellenar el espacio del centro de los cubos y por esta razón los oxígenos tienden a moverse hacia el centro, reduciendo la distancia d_{A-O} . En general d_{Mn-O} cambia simultáneamente y en el mismo sentido. Por esta razón, el factor de tolerancia se hace menor que la unidad cuando el radio A disminuye y el ángulo Mn-O-Mn se hace menor que 180° . La amplitud de salto de los portadores para moverse de un Mn a otro Mn decrece de forma natural cuando θ se hace menor de 180° (para un enlace de 90° el salto entre orbitales p y el oxígeno se cancela). Como consecuencia el factor de tolerancia disminuye, y la tendencia a la localización de carga aumenta debido a la reducción en la movilidad de los portadores. Puesto que en la composición química general de las manganitas $A_{1-x}A'_xMnO_3$ hay dos posibles sitios para los iones “A”, el factor de tolerancia para un compuesto dado se puede definir como un promedio de la densidad de los factores de tolerancia individuales. La distancia Mn-Mn se reduce si el factor de tolerancia disminuye ($\Gamma < 1$), esto resulta contradictorio, puesto que si los iones Mn están más cerca, debería aumentar la posibilidad del salto de los portadores entre ellos. Sin embargo, la amplitud de salto no es sólo proporcional a $1/(d_{Mn-O})^\alpha$, donde $\alpha > 1$, sino que además teniendo en cuenta que el orbital p del oxígeno forma parte del proceso, si esta “apuntando” hacia uno de

los iones de Mn no puede apuntar hacia el otro simultáneamente, ya que $\theta \neq 180^\circ$. Por tanto, los octaedros distorsionados pueden apilarse de forma diferente en el plano y fuera del plano, dando lugar a distorsiones de la red de corto o largo alcance. Estas distorsiones de la red se han propuesto como origen de la energía responsable de la inhomogeneidad del estado fundamental². Por otra parte se ha propuesto que las distorsiones del octaedro de MnO_6 resultantes de sustituir parcialmente el ión trivalente (de la tierra rara) por un ión divalente (metal de transición) tienen una naturaleza cooperativa que conduce a la separación de fases en modelos 3D⁹. Por ello, la tensión epitaxial y su relajación en películas ultra delgadas resulta ser un buen método para inducir distorsiones estructurales “a medida”, y examinar el papel que juega en las propiedades físicas de estos materiales. Existen multitud de trabajos en los que se modifican las propiedades de las películas delgadas de las manganitas con el espesor, pero el desorden presente en los primeros estadios del crecimiento, así como el crecimiento tridimensional, no permiten distinguir el efecto de la tensión epitaxial de los debidos a cambios de composición en las regiones desordenadas. Con este trabajo se pretende investigar el efecto de las distorsiones en películas muy delgadas, que se encuentren aún bajo condiciones de tensión, ya que es en este estado en el que los artificios debidos a la epitaxia estén presentes, pero no los defectos asociados con la relajación estructural.

Por tanto, las distorsiones de la red, tanto estáticas (medidas a través del factor de tolerancia) como dinámicas (efecto Jahn-Teller), se atribuyen como responsables de la localización de portadores. Esto justificaría que se considere que las distorsiones de la red puedan estar en la base de la separación de fases²: el desorden químico y los mecanismos electrónicos⁵⁻⁷ por sí solos no son suficientes para describir la coexistencia de varias fases, y es necesario tener en cuenta factores relacionados con las distorsiones y los campos de tensión de largo alcance¹⁷⁻¹⁹. De esta forma, la existencia de separación de fases se explica mediante la correlación de los grados de libertad electrónicos y elásticos, lo que conduce a la existencia local de configuraciones energéticamente favorables para una u otra fase proporcionando un mecanismo “natural” para la formación de inhomogeneidades sobre escalas tanto nano como micrométricas. Las teorías existentes se basan principalmente en dos mecanismos para explicar las inhomogeneidades en las manganitas: la separación de fases electrónica para inhomogeneidades en la escala nanométrica y el efecto del desorden para las inhomogeneidades formadas a escala micrométrica. Las inhomogeneidades en escala

nanométrica generalmente se han predicho mediante simulaciones que consideran a la densidad de carga como parámetro de orden, mientras que para dominios en escala micrométrica se proponen otros modelos^{5,6}; sin embargo ninguno captura el efecto de las interacciones elásticas de largo alcance, que son cruciales para las manganitas. Se ha propuesto un modelo teórico² en el que, para dar cuenta del fuerte acoplo electrón-red en las manganitas, se considera que las fases bajo distorsiones de la red de corto y largo alcance son aislantes, mientras que las que están libres de distorsión de la red son metálicas. Este aspecto estructural causaría la coexistencia de multifases, y precisamente conducirían a las propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas que caracterizan a las manganitas. Además, incluso en presencia de un campo de tensión aleatorio, hay regiones que están correlacionadas, y que conducen a la nucleación de “droplets”, de idéntico tamaño y anisotrópicos, en la escala nanométrica. La morfología de la formación de estos droplets normalmente consiste en un par de campos de tensión con diferentes orientaciones, para minimizar el coste energético en la frontera entre las fases distorsionadas y no distorsionadas. La extensión de las correlaciones de largo alcance a lo largo de una dirección favorecida, permitirá el crecimiento de las regiones no distorsionadas. Se ha propuesto que estas características en la nucleación como responsables de las inhomogeneidades en las manganitas.

Experimentalmente se ha observado la coexistencia de múltiples fases de tamaño submicrométrico²⁰. Se ha llegado al mismo resultado mediante simulaciones que tienen en cuenta que el potencial de energía cerca del estado sin distorsionar es lo suficientemente profundo como para que la coexistencia de fases metales y aislantes sea estable; pero este potencial de energía se modificará con la aplicación de un campo magnético a favor del estado ferromagnético y metálico que no está distorsionado, aumentando la fracción de las regiones metálicas con lo que, al menos, se crearán caminos de percolación para la conducción. Por tanto existe una relación entre la funcionalidad del material y las distorsiones de la red. En el caso particular de las películas delgadas, la tensión epitaxial generada por el desajuste con los parámetros de red del sustrato, puede imitar a estas distorsiones de largo alcance, lo que permite explorar el efecto del acoplo electrón-red dentro de la teoría de la separación de fases.

I.2. Heteroestructuras de materiales ferromagnéticos y superconductores: caso de óxidos complejos

Ferromagnetismo y superconductividad son dos fenómenos cooperativos antagónicos que pueden competir en escalas de longitud nanométricas. La competición entre ambos fenómenos ha sido objeto de interés tanto fundamental, como por las potenciales aplicaciones relacionadas con dispositivos magnetorresistivos ultrarrápidos. En concreto, en conexión con los superconductores de alta temperatura y los óxidos de magnetorresistencia colosal, han aparecido recientemente interesantes propuestas teóricas para el desarrollo de dispositivos espintrónicos basados en la selectividad de espín de las interfases entre estos materiales.

El estudio experimental de la interacción entre magnetismo y superconductividad se inicia en los años 60 tras el trabajo pionero de Hauser y colaboradores^{21,22}. Allí se encontró que una capa metálica magnéticamente ordenada depositada sobre una película delgada superconductora suprimía la temperatura de transición mucho más eficazmente que una capa no magnética. El entendimiento de este efecto se realizó a partir de las teorías de *efecto de proximidad* superconductor/normal de De Gennes y Werthammer²³⁻²⁵ e incorporando un término de ruptura de pares de tipo Abrikosov-Gorkov²⁶ para tener en cuenta la penalización de la orientación antiparalela de los espines en presencia del campo de canje ferromagnético. Posteriormente Buzdin y colaboradores^{27,28} han abordado el problema en base a la teoría cuasi-clásica de Eilenberger en el límite sucio, utilizando las ecuaciones de Usadel, y se han realizado un buen número de estudios experimentales²⁹⁻³⁵. Es interesante que, si bien el acoplamiento magnético a través de un espaciador metálico no magnético ha sido estudiado en profundidad tanto desde el punto de vista experimental como teórico, el acoplamiento a través de un óxido complejo no ha sido estudiado. En este contexto los nuevos óxidos superconductores y magnetorresistivos resultan una alternativa interesante y aportan nuevos e importantes ingredientes:

1. Su gran variedad permite la elección de materiales con la misma estructura cristalina (estructura perovskita), buena compatibilidad química y parámetros de red similares que posibilitan el crecimiento de heteroestructuras con pequeño desorden interfacial.

2. La pequeña longitud de coherencia de los nuevos superconductores en la dirección c , hace que la superconductividad pueda pervivir en capas muy delgadas.
3. El elevado grado de polarización de espín de la banda de conducción de los óxidos de magnetorresistencia colosal establece una barrera adicional para que los pares de Cooper penetren en el material ferromagnético, lo que debería disminuir, sino suprimir, el efecto de proximidad.
4. La simetría en onda d del parámetro de orden de los superconductores de alta temperatura abre la posibilidad a excitaciones polarizadas a coste de energía nulo a lo largo de los nodos. Estas excitaciones pueden tener efecto de ruptura de pares o pueden servir para transmitir el acoplamiento magnético por encima del gap del superconductor.

Estos ingredientes, especialmente los dos últimos sirven como motivación para el trabajo que se va a mostrar y en el que se plantea un estudio basado en heteroestructuras y superredes que combinen materiales ferromagnéticos $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) y superconductores $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO). Estos compuestos tienen estructuras cristalinas muy similares derivadas de la perovskita y presentan buena compatibilidad química en el sentido de que no parece haber interdifusión química cuando se crecen heteroestructuras. Además, es posible crecer ambos tipos de muestras en las mismas condiciones (con los mismos parámetros de crecimiento) lo que permite el crecimiento de superredes. La reducción de los espesores de ambas capas hasta valores comparables al espesor de una celda unidad puede resultar en un material artificial en el que coexistan magnetismo y superconductividad.

Los objetivos que se intentan cubrir en el presente trabajo son principalmente:

- Estudiar la posibilidad de producir muestras que presenten características magnéticas y superconductoras simultáneamente a escala nanométrica.
- Explorar la existencia de un efecto de proximidad ferromagnético/superconductor (F/S) entre un superconductor de alta temperatura y un ferromagnético medio-metal (half metal).
- Investigar la posibilidad de acumulación de espines en estructuras F/S/F que pudieran dar lugar a efectos magnetorresistivos de aplicación en espíntrónica.

La *coexistencia de magnetismo y superconductividad* ha cobrado nuevo interés en años recientes debido al descubrimiento de materiales que presentan una transición ferromagnética desde el estado superconductor, alcanzándose así un estado en el que coexiste el ferromagnetismo con la superconductividad. Estos materiales reciben el nombre de “superconductores-ferromagnéticos”³⁶⁻³⁹, y en su mayoría son fermiones pesados. Otro tipo de “coexistencia” entre ferromagnetismo y superconductividad es el reportado para los rutenocupratos (Ru-1212: $\text{RuSr}_2(\text{Gd},\text{Y})\text{Cu}_2\text{O}_8$). Estos materiales de estructura derivada del YBCO presentan una transición al estado superconductor desde un estado en el que existe el orden magnético⁴⁰; en este sentido se tratan de “ferromagnéticos superconductores”. Se acepta que en estos materiales, ferromagnetismo y superconductividad proceden de regiones separadas físicamente en la celda unidad, de modo que el concepto coexistencia debe ser tratado con precaución. El crecimiento de estructuras artificiales basadas en YBCO y LCMO en las que “coexistan” ferromagnetismo y superconductividad pueden servir como sistemas modelos para su estudio.

Según las teorías bien establecidas del *efecto de proximidad F/S*, éste no debería existir si el ferromagnético es medio metálico (al no ser posible la reflexión de Andreev en la barrera interfacial)^{41,42}. Sin embargo, no existe una confirmación experimental de este punto. Además se ha propuesto recientemente que en la interfase entre un medio-metal y un superconductor se podrían inducir correlaciones triplete (que no se verían afectadas por el campo de canje en el ferromagnético) y que serían responsables de un efecto de proximidad en escala larga⁴³⁻⁴⁵. El sistema YBCO/LCMO es especialmente adecuado para abordar un estudio de este tipo, de modo que en caso de encontrar evidencia de un efecto de proximidad en escala larga podrá tomarse como indicación de la existencia de estas correlaciones. Por otro lado, la longitud de difusión de espines de excitaciones polarizadas por encima del gap de un superconductor puede ser tan larga como decenas de nanómetros. De modo que éste puede ser un vehículo para transmitir acoplamiento magnético y de obtener magnetorresistencia gigante en heteroestructuras que combinen superconductores y ferromagnéticos con polarización de espín.

Los *efectos dependientes de espín* en el transporte, ocurren en materiales para los que hay un desequilibrio entre las dos orientaciones de espín. Este desequilibrio ocurre naturalmente en los materiales ferromagnéticos en los que ambas sub bandas tienen densidades prácticamente idénticas pero en las que los estados están

desplazados en energía. Este desplazamiento resulta en un llenado desigual de ambas sub bandas y es responsable de la existencia de momento magnético. Los materiales medio metálicos representan un caso extremo en el que sólo existen portadores con una orientación de espín en el nivel de Fermi. La utilización de electrodos ferromagnéticos resulta ser una manera de inyectar portadores con polarización de espín en un material. Los efectos de transporte dependiente de espín han supuesto una revolución en la tecnología electrónica que ha permitido un aumento en la densidad de almacenamiento y en la velocidad de procesado⁴⁶. El transporte de espines entre dos electrodos ferromagnéticos separados por una barrera delgada aislante, por ejemplo, han dado lugar a una nueva generación de memorias RAM que aprovecha el efecto magnetorresistivo que aparece en este tipo de estructuras. Este efecto se basa en que la corriente sólo fluye cuando los electrodos ferromagnéticos tienen sus imanaciones paralelas y no lo hace en caso contrario ya que no existen en el nivel de Fermi estados con la orientación de espín de los portadores inyectados^{47,48}. En este trabajo se explora el transporte entre dos ferromagnéticos separados por un superconductor. Para orientación antiferromagnética de las imanaciones se produce un aumento de la población de uno de los espines por encima de la zanja superconductora que tiene un efecto de ruptura de pares y deprime la temperatura crítica⁴⁹. Para el alineamiento ferromagnético de los espines, sin embargo, no tiene lugar este desequilibrio. De este modo sería posible modular la temperatura crítica del superconductor mediante la aplicación de un campo magnético dando lugar así a nuevos efectos magnetorresistivos de posible aplicación espintrónica.

I.3. Referencias

- [1] M. Fäth, S. Freisen, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- [2] K. H. Ahn, T. Lookman, A. R. Bishop, *Nature* **428**, 401 (2004).
- [3] Y. Tokura, N. Nagaosa, *Nature* **288**, 462 (2000).
- [4] K. I. Kugel, D. I. Khomskii, *Sov. Phys. Usp.* **25**, 231 (1982).
- [5] A. Moreo, S. Yunoki, E. Dagotto. *Science* **283**, 2034 (1999).
- [6] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [7] E. Dagotto, “Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance”, Springer-Verlag, Berlin (2002).
- [8] J. Burgy, M. Mayr, V. Martin-Mayor, A. Moreo, E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 277202 (2001).
- [9] J. Burgy, A. Moreo, E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 97202 (2004).
- [10] J. Schmalian y P. Wolynes, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 836 (2000).
- [11] D. Louca, T. Egami, E. L. Brosha, H. Roder, A. R. Bishop, *Phys. Rev. B* **56**, R8475 (1997).
- [12] J. Schmalian y P. Wolynes, *MRS Bull.* **30**, 433 (2005).
- [13] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral, Z. Arnold, *Nature* **386**, 256 (1997).
- [14] Z. Q. Yang, R. Hendrikx, and J. Aarts, Y. L. Qin, H. W. Zandbergen, *Phys. Rev. B* **70**, 174111 (2004).
- [15] A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, T. Venkatesan, R. L. Greene, Q. Lu, A. L. de Lozanne, A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **63**, 184424 (2001).
- [16] A. J. Millis, P. B. Littlewood, B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [17] A. J. Millis, *Nature* **392**, 147 (1998).
- [18] K. H. Ahn, T. Lookman, A. Saxena, A. R. Bishop, *Phys. Rev. B* **68**, 092101 (2003).
- [19] K. H. Ahn, T. Lookman, A. Saxena, A. R. Bishop, *Phys. Rev. B* **71**, 212102 (2005).
- [20] M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S. -W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- [21] J. J. Hauser, H. C. Theuerer, N. R. Werthamer, *Phys. Rev.* **142**, 118 (1966).
- [22] J. J. Hauser, H. C. Theuerer, N. R. Werthamer, *Phys. Rev.* **136**, A637 (1964).
- [23] P. G. De Gennes, E. Guyon, *Phys. Lett.* **3**, 168 (1963).
- [24] P. G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964)
- [25] N. R. Werthamer, *Phys. Rev.* **132**, 2440 (1963).

- [26] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, *Sov. Phys. JETP* **12**, 1243 (1961).
- [27] Z. Radovic, L. Dobrosavljevic-Grujic, A. I. Buzdin and J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **38**, 2388 (1988). Z. Radovic, M. Ledvij, L. Dobrosavljevic-Grujic, A. I. Buzdin and J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **44**, 759 (1991).
- [28] I. Baladie, A. Buzdin, N. Ryzhanova, A. Vedyayev, *Phys. Rev. B* **63**, 54518 (2001).
- [29] Th. Muhge, K. Westerholt, H. Zabel, N. N. Garifyanov, Yu. V. Goryunov, I. A. Garifullin, G. G. Khaliullin, *Phys. Rev. B* **55**, 8945 (1997)
- [30] Th. Muhge, N. N. Garifyanov, V. Goryunov, G. G. Khaliullin, L. R. Tagirov, K. Westerholt, , Yu. I. A. Garifullin, H. Zabel, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1857 (1996)
- [31] C. Strunk, C. Surgers, U. Paschen, H. V. Lohnesysen, *Phys. Rev. B* **49**, 4053 (1994)
- [32] J. S. Jiang, D. Davidovic, D.H. Reich, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 314 (1995)
- [33] P. Koorevaar, Y. Suzuki, R. Cochorn, J. Aarts, *Phys. Rev. B* **49**, 441 (1994)
- [34] K. Kawaguchi, M. Sohma, *Phys. Rev. B* **46**, 14722 (1992)
- [35] L. Lazar, K. Westerholt, H. Zabel, L. R. Tagirov, N. N. Garifyanov, V. Goryunov, G. G. Khaliullin, Yu. I. A. Garifullin, *Phys. Rev. B* **61**, 3711 (2000)
- [36] F. Y. Ogrin, S. L. Lee, A. D. Hillier, A. Mitchell, T. H. Shen, *Phys. Rev. B* **62**, 6021 (2000).
- [37] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, Y. Maeno, *Nature* **396**, 658 (1998).
- [38] M. Kato, C. Michioka, T. Waki, Y. Itoh, K. Yoshimura, K. Ishida, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, *J. Phys: Condens. Matter* **18**, 669 (2206).
- [39] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J.-P. Brison, E. Lhotel, C. Paulsen, *Nature* **413**, 613 (2001).
- [40] C. Pfleiderer, M. Uhlarz, S. M. Hayden, R. Vollmer, H. v. Löhneysen, N. R. Bernhoeft, G. G. Lonzarich, *Nature* **412**, 58 (2001).
- [41] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, O. Millo, *Phys. Rev. B* **55**, R3374 (1997).
- [42] A. F. Andreev, *Sov. Phys. JETP* **19**, 1228 (1964).
- [43] F. S. Bergeret, A. F. Volkov, K. B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4096 (2001).
- [44] A. F. Volkov, F. S. Bergeret, K. B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 117006 (2003).
- [45] M. Eschrig, J. Kopu, J. C. Cuevas, G. Schön, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 137003 (2003).
- [46] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1995).
- [47] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).

- [48] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- [49] S. Takahashi, H. Imamura, S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3911 (1999).

Capítulo II: Técnicas Experimentales

II.1. Crecimiento de películas delgadas: sistema de pulverización catódica.

Las muestras objeto de estudio de esta Tesis han sido crecidas mediante la técnica de pulverización catódica (sputtering), en un sistema de alta presión de oxígeno del Departamento de Física Aplicada III (Universidad Complutense de Madrid).

La pulverización catódica tiene lugar en una cámara, previamente evacuada, en la que se introduce una atmósfera de gas oxígeno a presiones altas (3.4 mbar). Dentro de la cámara se encuentran los blancos de los materiales que se van a crecer, así como los substratos sobre los que se van a depositar las películas. Para iniciar la ionización del gas es necesario aplicar una tensión de polarización negativa al blanco, procedente de una fuente de continua (sputtering DC), apropiada para materiales conductores como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) y $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) o de una fuente de radiofrecuencia (sputtering RF) en el caso de materiales aislantes $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PBCO), para evitar que se acumule carga eléctrica en la superficie del blanco. Los iones de oxígeno se ven atraídos a la superficie del blanco, por efecto del campo eléctrico, bombardeándola y produciéndose disgregación atómica; 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 substratos 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 (1.1 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 y 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 presión¹.

Tanto el YBCO como el LCMO tienden a crecer con una estructura deficiente de oxígeno de modo que para optimizar sus propiedades es necesario realizar un recocido *in situ*. Las heteroestructuras que contienen LCMO en alguna de sus capas se oxigenaron a 900 °C a una presión de 1000 mbar y se recocieron a 550 °C durante 30 minutos.

En la figura 2.1 se muestra un esquema del sistema de pulverización catódica. El sistema cuenta con un brazo móvil computerizado, y hay tres blancos dispuestos en línea, lo que permite el crecimiento de heteroestructuras de distintos materiales.

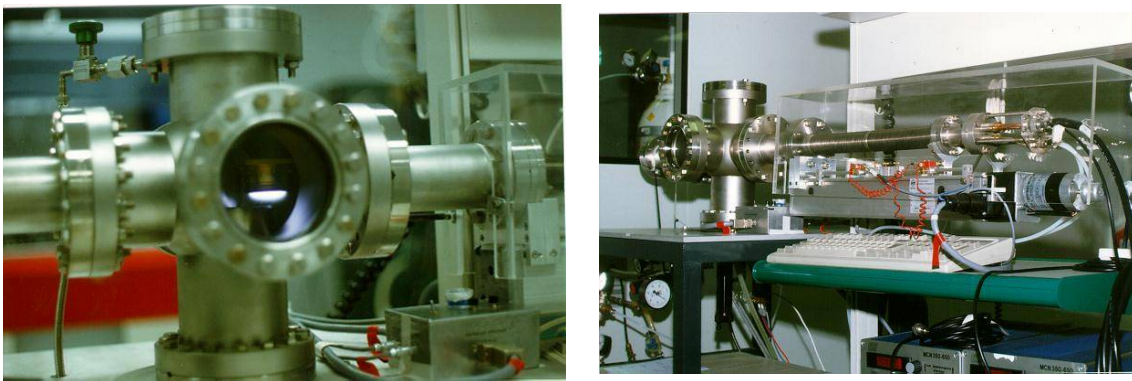


Figura 2.1. Sistema de pulverización catódica utilizado para el crecimiento de las muestras. Vista del interior de la cámara en la que se observa el plasma encendido y confinado entorno al blanco. Vista general del sistema de crecimiento, donde se aprecia el brazo móvil donde van montados los tres blancos.

II.2. Caracterización estructural.

II.2.1. Difracción de rayos x (XRD).

Las propiedades físicas (electrónicas, ópticas, magnéticas, etc.) de los materiales dependen de alguna forma de la “calidad” de las propiedades estructurales de estos. Para materiales de alto valor añadido, como es el caso de las películas delgadas y heteroestructuras, los niveles de tolerancia estructurales necesariamente 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. y el análisis mediante difracción de rayos x está suficientemente desarrollado como para poder obtener esta información. Por supuesto, esta técnica no debe usarse de forma aislada, sino que se debe comparar y complementar con otras, sin embargo resulta ser altamente ventajosa por tratarse de una técnica no destructiva.

Concretamente nos interesará conocer la orientación con la que crecen las láminas individuales, su espesor, la longitud de modulación en el caso de superredes, y la longitud de coherencia estructural. Para ello combinaremos las técnicas de difracción de rayos x a ángulo bajo, o reflectividad ($2\theta < 10^\circ$) y la difracción a ángulo alto ($2\theta > 10^\circ$).

II.2.1.1. Obtención de los difractogramas.

Los difractogramas se han obtenido en un difractómetro Philips X'pert D500-I, utilizando como fuente de radiación un tubo de rayos x como anticátodo de Cu operado a 45 kV y 40 mA. 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 θ del haz de rayos x sobre la muestra, y de forma sincronizada se gira el detector un ángulo 2θ , de manera que la radiación detectada corresponde a la dirección de reflexión, como muestra la figura 2.2. La alineación se realiza de forma que el vector de dispersión de rayos x \vec{q} sea perpendicular al sustrato, de manera que los picos de difracción que se observen están relacionados con distancias en esta dirección.

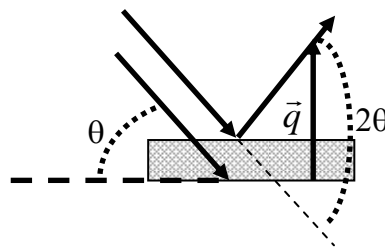


Figura 2.2. Esquema de la geometría de Bragg, utilizada en el difractómetro.

Además se ha utilizado un difractómetro Philips MRD X'pert para realizar las medidas $\theta - 2\theta$, y fundamentalmente para la realización de los mapas de espacio recíproco debido a las características del portamuestras, tal y como se ve en la figura 2.3. Se trata de un difractómetro de alta resolución, que consta de un goniómetro tipo euleriano y un modo capaz de analizar en tres ejes que permite contar con los grados de libertad necesarios para poder situarnos en cualquiera de las reflexiones accesibles, según la estructura de la muestra; de este modo podemos operar en condiciones de mapeo.

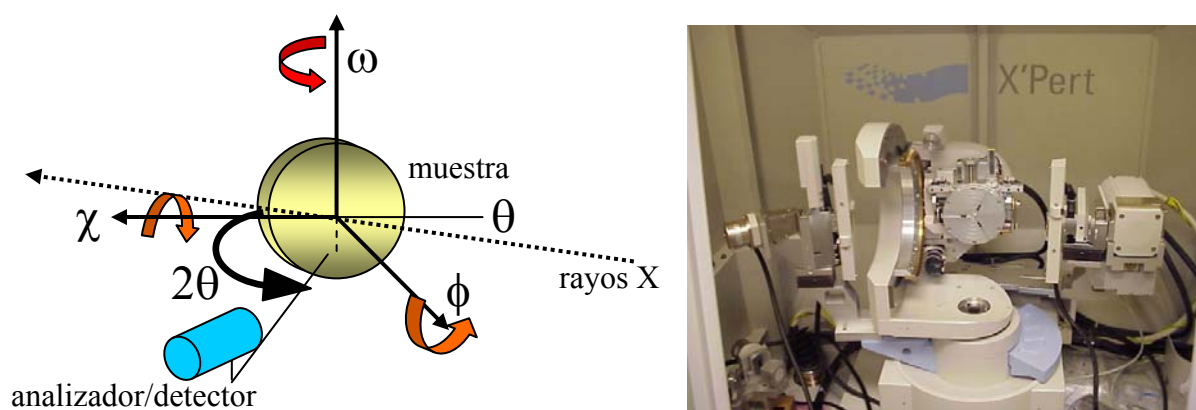


Figura 2.3. Esquema del goniómetro. Vista interior del difractor Philips MRD X'Pert.

II.2.1.2. Difracción de ángulo alto

La red de un sólido, formada por planos paralelos separados una distancia d , refleja las ondas incidentes de forma especular, cada plano refleja una pequeña fracción de la radiación. Los haces difractados aparecerán cuando las reflexiones de los planos atómicos paralelos interfieran constructivamente como en el esquema de la figura 2.4. La diferencia de camino entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes es $2d \cdot \sin\theta$, donde θ se mide a partir del plano. La interferencia es constructiva, o aditiva, cuando la diferencia de camino de la radiación reflejada por los planos sucesivos es un número entero n de longitudes de onda λ . Por tanto, la condición para que haya interferencia constructiva de la radiación incidente, conocida como ley de Bragg^{2,3}, es:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda_x \quad (\text{Ec. 2.1})$$

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

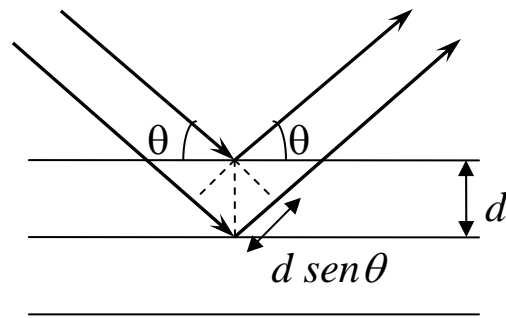


Figura 2.4. Deducción de la ecuación de Bragg, donde d es la distancia entre planos atómicos paralelos y $d \sin \theta$ es la mitad de la diferencia de camino recorrido.

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 substrato, obteniéndose 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. Esta la podemos evaluar a partir de la anchura de los picos según la fórmula de Scherrer²:

$$\xi = \frac{0.9 \lambda}{b \cos \theta} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

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

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

Podemos realizar curvas de basculamiento (*rocking curves*), mediante barridos en θ . Para ello se fija un ángulo 2θ 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 difractómetro 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.

II.2.1.3. Difracción de ángulo bajo.

Diremos que realizamos un diagrama de difracción de rayos x de ángulo bajo, o reflectividad, cuando el rango angular de barrido sea $2\theta < 10^\circ$. En la geometría de Bragg, la longitud del vector de dispersión se corresponde a distancias mayores que el espaciado entre las familias de planos cristalográficos de los materiales estudiados:

$$q = \frac{2 \operatorname{sen}(\theta)}{\lambda} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

donde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, por lo que los vectores de dispersión son menores de 4.5 \AA y las distancias d que dan lugar a los fenómenos de difracción serán $d \sim 1/q > 20 \text{ \AA}$, distancia mucho mayor al espaciado entre las familias de planos, siendo el contraste independiente de la estructura cristalina. Por el contrario, los rayos x serán sensibles a la composición química del material a través del índice de refracción, proporcional a la densidad electrónica promedio⁴:

$$n = 1 - \frac{\rho_N r_e \lambda_x^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f' - i\Delta f'') \quad (\text{Ec. 2.4})$$

siendo ρ_N la densidad atómica, r_e el radio clásico del electrón ($r_e = 2.818 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$), λ_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:

$$\delta = \frac{\rho_N r_e \lambda_x^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f') \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$\beta = \frac{\rho_N r_e \lambda_x^2}{2\pi} \Delta f'' \quad (\text{Ec. 2.6})$$

La parte real del índice de refracción se escribe como $1 - \delta$, donde $\delta \sim 3 \cdot 10^{-5}$. De la radiación incidente, parte se refleja en la superficie y parte penetra en la película se refleja en la interfase película-substrato y vuelve a atravesar la superficie de la película. Cuando ambos haces interfieren dan lugar a un diagrama de máximos y mínimos que se denomina como oscilaciones de espesor finito. A partir de estas oscilaciones se puede medir el espesor de la película, utilizando la ley de Bragg para posiciones angulares de los máximos y de los mínimos:

$$\operatorname{sen}^2 \theta = \left[(n+k) \cdot \frac{\lambda_x}{2d} \right]^2 + 2\delta \quad (\text{Ec. 2.7})$$

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 substrato tiene una densidad electrónica mas baja que la película⁵.

Además, teniendo en cuenta que el ángulo de incidencia es bajo, 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. 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 se ven amortiguados rápidamente.

II.2.1.4. Difracción de rayos x de una superred.

Si en lugar de tener una película delgada tenemos un apilamiento coherente de dos materiales A y B, formando una bicapa, y esta bicapa se repite dando lugar a una superred, en los difractogramas de rayos x aparecerán nuevos máximos de intensidad relacionados con esta periodicidad “artificial”, denominada longitud de modulación (espesor de la bicapa que se repite), y que se define:

$$\Lambda = N_A \cdot c_A + N_B \cdot c_B \quad (\text{Ec. 2.8})$$

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 cada uno de los materiales A y B en cada capa. Como se esquematiza en la figura 2.5.

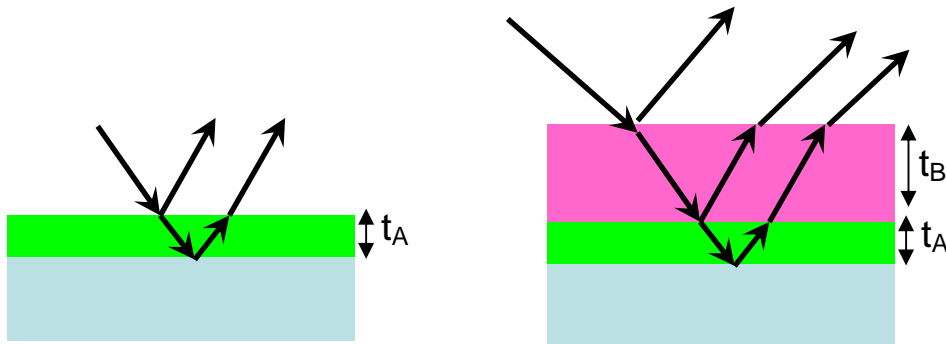


Figura 2.5 Diagrama esquemático mostrando la reflexión de la radiación incidente en las superficies substrato-película y película-aire. Situación análoga en el caso de una bicapa, en la que se introduce un factor de fase adicional en la interferencia de los haces reflejados en la superficie y en la interfase película-substrato.

En la figura 2.6 se muestra el difractograma correspondiente de una película de YBCO. Debido a la “triple” periodicidad de su estructura, se puede observar que las reflexiones en la dirección de crecimiento se van a encontrar en ángulos 2θ que serán

un tercio menores a los correspondientes a la celda unidad de una estructura perovskita simple, de ahí que se encuentre la primera reflexión de Bragg del YBCO a $2\theta \sim 7.5^\circ$.

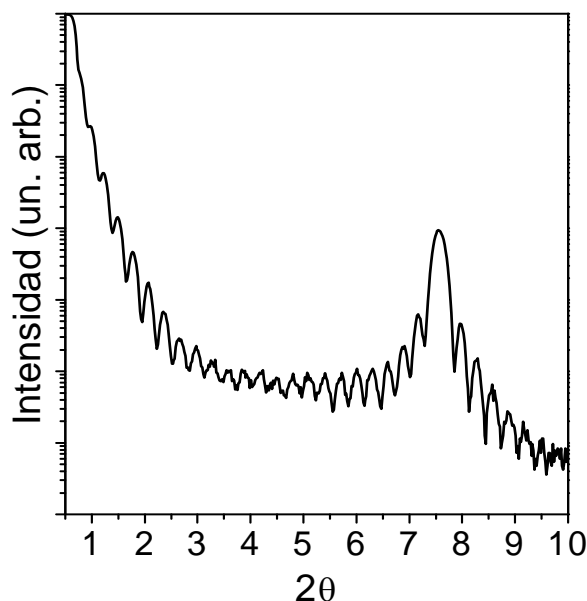


Figura 2.6. Diffractograma de ángulo bajo para una película de YBCO de 280 Å de espesor, crecida sobre STO. Se observan las oscilaciones de espesor finito, a ángulos más bajos, el primer pico de Bragg entorno a $2\theta \sim 7.5^\circ$ y las oscilaciones de Laue en torno al primer pico de Bragg.

Otra longitud característica es la longitud de coherencia estructural, ξ , que es la distancia dentro de la cual las posiciones atómicas están correlacionadas, y se puede estimar de la anchura a mitad de altura de los máximos de difracción utilizando la fórmula de Scherrer. Si ξ resulta mayor que la longitud de modulación Λ , aparecerán reflexiones adicionales (picos de superred) correspondientes a este espaciado atómico, multiplicándose el número de máximos de difracción en los espectros, y el sistema se puede interpretar como un cristal de celda unidad igual a Λ .

Para ángulo bajo, es decir, vectores de dispersión pequeños, las distancias reales que se analizan son mayores que el espaciado de la red. La región de ángulo bajo es el resultado del scattering por la modulación química. Puesto que no es sensible a la estructura interna de las capas, las longitudes de coherencia estructurales son mayores. Teniendo en cuenta que el ángulo de incidencia es bajo, se promedia sobre extensiones mucho mayores de la muestra que en el ángulo alto. La ley de Bragg determinará las posiciones de los máximos de difracción, y para una superred será:

$$\text{sen}^2 \theta = \left[\frac{n\lambda_x}{2\Lambda} \right] + 2\bar{\delta}_s \quad (\text{Ec. 2.9})$$

donde θ es el ángulo correspondiente a la reflexión, n el orden de la misma, λ_x es la longitud de onda de los rayos x , y $1 - \bar{\delta}_s$ es la parte real del índice de refracción promedio de la superred. El valor de $\bar{\delta}_s$ es típicamente del orden de $3 \cdot 10^{-5}$. En principio el diagrama de ángulo bajo representará la transformada de Fourier del perfil composicional, aunque el desorden, las reflexiones múltiples, los efectos de la refracción o la reflexión superficial limitan la información que se puede extraer directamente de la transformada de Fourier. La aproximación más común para analizar cuantitativamente los espectros se efectúa mediante la aplicación recursiva de formalismos ópticos, asumiendo que las capas son medios continuos y calculando la reflexión en cada interfase. El efecto del desorden afecta a los diagramas de ángulo bajo a través de las posibles fluctuaciones del espesor de las capas. Estas fluctuaciones disminuyen la intensidad de los picos y aumentan la anchura de las líneas, siendo los órdenes altos los que se ven más afectados. El fondo del espectro entre picos aumenta, y la intensidad de las oscilaciones disminuye al aumentar la fluctuación del espesor. De ahí que el análisis de los difractogramas de ángulo bajo resulte útil para calcular los espesores de las capas, densidad electrónica, rugosidad promedio, etc.

Para ángulo alto la situación es distinta, estudiándose el material a un nivel microscópico. Esta parte del espectro depende fuertemente de la longitud de coherencia estructural en la dirección perpendicular de las capas. Si $\xi > \Lambda$ se observan picos de superred. Las posiciones de estos picos se suelen indexar por conveniencia alrededor de la constante de red promedio de la superred:

$$2 \frac{\text{sen } \theta}{\lambda_x} = \frac{1}{\bar{d}} \pm \frac{n}{\Lambda} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

donde n es un entero que indexa el orden del pico satélite alrededor del pico de Bragg y $\bar{d} = \Lambda / (N_A + N_B)$. Las únicas cantidades que se pueden determinar directamente de la posición de los picos son \bar{d} y Λ ; y ξ se puede determinar de la anchura a mitad de altura de los picos.

Según la teoría cinemática, la intensidad de rayos x difractada por un cristal para una reflexión con índices (hkl) es proporcional al módulo al cuadrado del factor de estructura del cristal $F(hkl)$. Si denominamos \mathbf{q} al vector de dispersión, éste se puede escribir:

$$F(hkl) = \int_{\text{celda}} f_{\alpha} \cdot \exp(iqr_{\alpha}) \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde f_{α} es el factor de dispersión atómico para cada átomo, $\exp(iqr_{\alpha})$ es el factor de fase que introduce el átomo α en la radiación dispersada en función de la posición relativa dentro de la celda r_{α} , y la integral se extiende a todos los átomos de la celda unidad. Para una superred ideal, a lo largo de la dirección de apilamiento, como se esquematiza en la figura 2.7, se puede generalizar la expresión, escribiendo el factor de estructura de la superred como:

$$F_{SL}(q) = F_A + F_B \cdot \exp(iqt_A) \quad (\text{Ec. 2.12})$$

donde F_A y F_B son los factores de estructura de cada capa 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 aparecerán 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 la modulación de la superred, Λ .

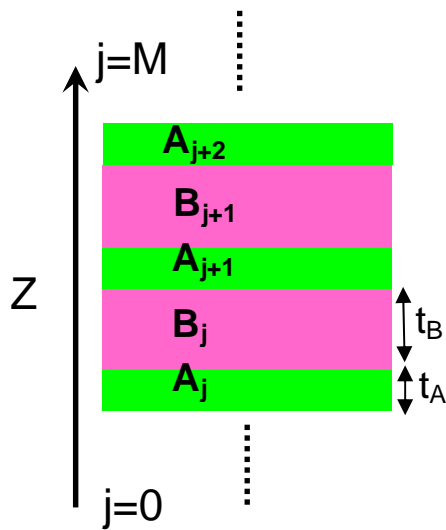


Figura 2.7. Esquema de una superred constituida por el apilamiento de M bicapas formadas por dos materiales A y B, de espesores t_A y t_B respectivamente.

Para analizar los diagramas de difracción se ha utilizado la herramienta de refinamiento de rayos x SUPREX 9.0⁶ para evaluar la presencia de desorden interfacial, interdifusión, etc.

II.2.1.5. Mapas de espacio recíproco.

Mediante la combinación de los barridos $\omega - 2\theta$ y los barridos θ se pueden estudiar mapas de espacio recíproco de una estructura cristalográfica. Este tipo de mapas nos van a dar información del ordenamiento atómico de la estructura y de la distribución y tamaño de las zonas que tienen una determinada distancia interplanar, considerando que cada punto incluye contribuciones de los campos de tensiones internos, desorientaciones angulares, efectos de tamaño finito y sus distribuciones⁷.

Dados los vectores base del espacio real \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} se pueden definir los vectores de la red recíproca como:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}; \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}; \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (\text{Ec.2.13})$$

De forma que un vector de la red recíproca $\vec{G}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, donde h, k y l son números enteros, es perpendicular al plano definido por la familia de planos $\{hkl\}$, y se satisface la expresión:

$$|\vec{G}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar.

En el espacio recíproco se puede definir la esfera de Ewald con un radio $r = 1/\lambda$. Una proyección bidimensional se tiene en la figura 2.8, considerando un vector incidente \vec{k}_0 y un vector difractado \vec{k}_H , se puede definir un vector $\vec{S} = \vec{k}_0 - \vec{k}_H$. El origen de la esfera de Ewald coincide con el origen del vector \vec{k}_0 y el origen del espacio recíproco esta situado al final de este vector. Entonces, la condición de Bragg es equivalente a hacer el vector \vec{S} igual al vector \vec{G}_{hkl}^* del espacio recíproco. Aquellos puntos del espacio recíproco que intersectan con la esfera de Ewald se corresponde con reflexiones accesibles a los rayos x.

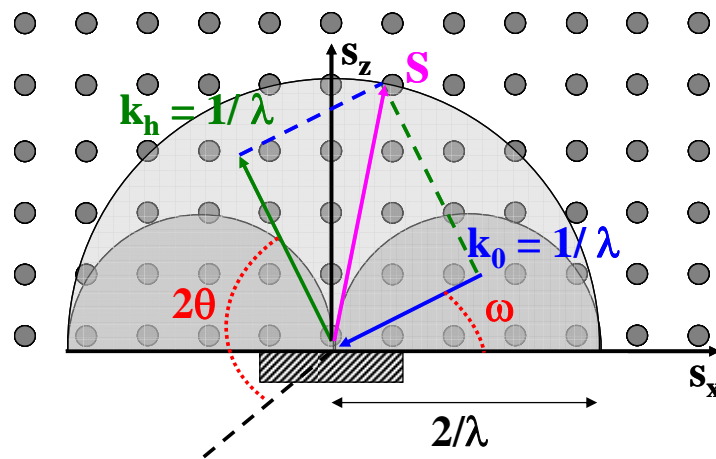


Figura 2.8. Región del espacio recíproco, construcción de la esfera de Ewald, mostrando reflexiones permitidas (gris claro) y prohibidas (gris oscuro).

De la figura 2.5 se pueden relacionar las coordenadas del vector difractado del espacio recíproco, Q_x y Q_z o s_x y s_z con el ángulo incidente ω y el ángulo difractado 2θ .

$$s_x = \frac{Q_x}{2\pi} = \frac{1}{\lambda} \{ \cos \theta - \cos (2\theta - \omega) \} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

$$s_z = \frac{Q_z}{2\pi} = \frac{1}{\lambda} \{ \text{sen } \theta + \text{sen } (2\theta - \omega) \} \quad (\text{Ec. 2.15})$$

La posición de cada punto del espacio recíproco representa el inverso del espaciado interplanar de la red real, definida como la distancia desde el origen y la dirección del plano normal. De esta forma, seleccionando la reflexión adecuada para cada caso, podremos conocer a través del mapa de espacio recíproco los parámetros de red en el plano de las películas delgadas crecidas sobre el sustrato orientado (001).

El método seleccionado es el de determinar el espacio recíproco en una escala relativa⁷, tomando como referencia una reflexión del sustrato para la que conoceremos los ángulos $2\theta_s$ y ω_s . Por tanto, las reflexiones que recogeremos de la muestra estarán en el mismo mapa y los ángulos 2θ y ω están definidos por:

$$\omega = \omega_s + \Delta\omega \quad (\text{Ec. 2.16})$$

$$2\theta = 2\theta_s + \Delta 2\theta \quad (\text{Ec. 2.17})$$

donde $\Delta\omega$ y $\Delta 2\theta$ es el rango angular en los que se mueven detector y muestra.

II.2.2. Microscopia electrónica de transmisión.

II.2.2.1. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

De la combinación de las técnicas de difracción de rayos x y la microscopia electrónica de transmisión tendremos una caracterización exhaustiva de la estructura de las muestras.

La gran ventaja del microscopio electrónico es la alta resolución en la formación de imágenes, ya que utiliza electrones, con una longitud de onda de tamaño menor que el átomo, por lo que al menos teóricamente sería posible obtener una resolución por debajo del nivel atómico⁸.

Cuando el haz de electrones del microscopio incide sobre una muestra se produce una serie de interacciones que serán responsables del contraste en las imágenes observadas y además originan distintas radiaciones secundarias que pueden utilizarse para obtener una información complementaria. Para la correcta operación del microscopio electrónico será necesaria una presión de trabajo del rango de 10^{-7} a 10^{-10} bar, de esta forma garantizamos que las trayectorias seguidas por los electrones no se ven alteradas por interacciones con átomos o moléculas distintas de las de la muestra objeto de observación⁹⁻¹².

Consideramos como microscopio electrónico de transmisión convencional a aquel en el que los electrones pasan a través de una muestra delgada (≤ 200 nm) y forman una imagen de la sección atravesada. Para ello hace uso del carácter ondulatorio de los electrones, junto con la posibilidad de refractarlos utilizando lentes magnéticas adecuadas.

Los componentes que conforman el TEM se pueden agrupar en: sistema de iluminación, se trata del cañón de electrones y dos lentes condensadoras; el portamuestras; la lente objetivo, que proporciona una primera imagen de la muestra; el sistema de aumento, que puede constituirse de tres o cuatro lentes (de difracción, intermedia y proyectoras) que facilita la imagen final de la muestra; y el sistema de visualización de la imagen⁸.

Las lentes magnéticas, más pobres que las ópticas, introducen una serie de defectos en la imagen del objeto que tienen el nombre de *aberraciones*, y que básicamente provocan una distorsión de la imagen formada. Habitualmente, la corrección de las aberraciones suele ser la parte más tediosa del proceso de observación

por TEM, y sin embargo es muy necesario. Precisamente las aberraciones de las lentes magnéticas limitan el rango angular de la radiación dispersada útil, aumentan con la apertura angular, y limitan seriamente la resolución alcanzable¹².

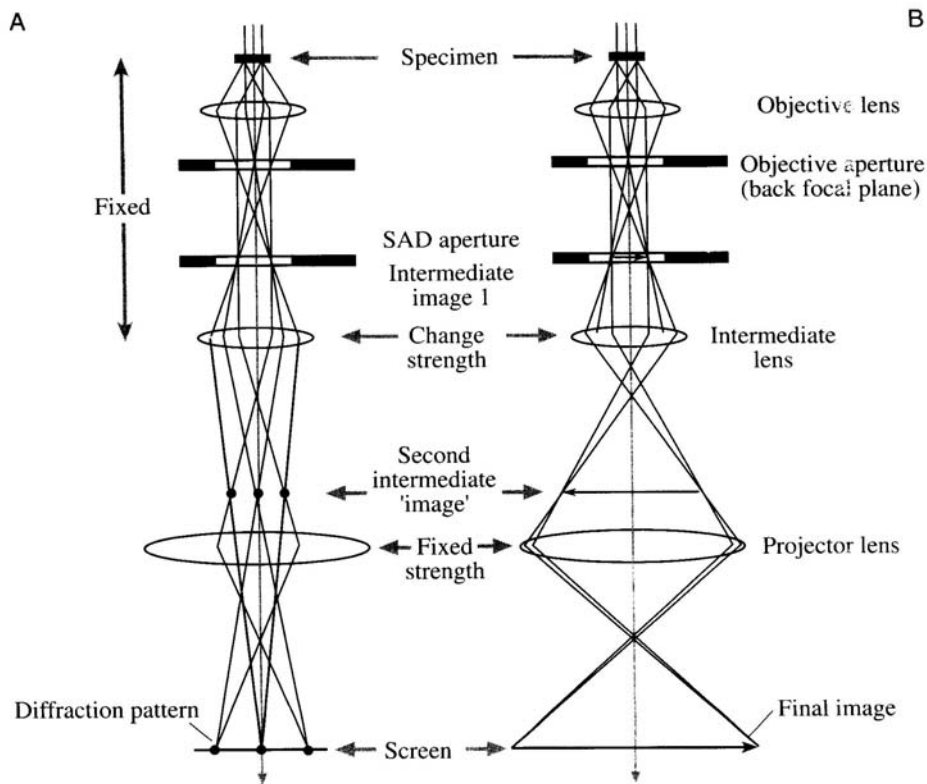


Figura 2.9. Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión, mostrando las dos configuraciones posibles para los dos modos de operación: a) proyección del diagrama de difracción sobre la pantalla, b) proyección de la imagen sobre la pantalla.

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión se han llevado a cabo en un microscopio Philips CM 200/FEG, operado a 200 kV, perteneciente al CAI del Centro de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid.

II.2.2.2. Microscopía 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, unas bobinas deflectoras, formando una sonda de electrones muy focalizada, que barre la muestra. Así se combina la alta resolución de un TEM con las posibilidades de microanálisis de un microscopio de barrido⁸.

En la figura 2.10 se muestra un diagrama del STEM, así como las partes en las que difiere del TEM. Como se puede observar, en el STEM la mayor parte de la óptica

actúa sobre el haz antes de que atravesase 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 unos Angstroms. Es necesario emplear filamentos de emisión de campo para que el número de electrones dispersados por cada punto de la muestra sea grande.

Sabemos que se generan distintos tipos de señales cuando el haz de electrones atraviesa la muestra, y de ahí la versatilidad del STEM. De la detección de alguna de estas señales, se deriva 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 átomo 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}.

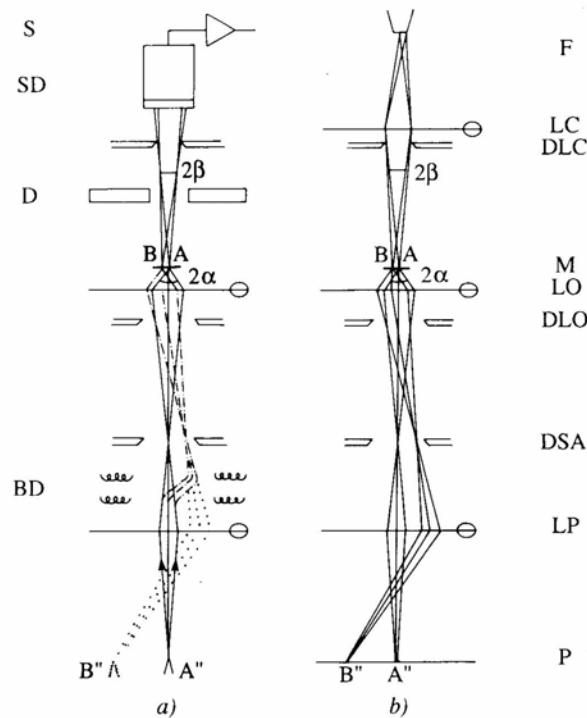


Figura 2.10. Diagrama de a) microscopio electrónico de transmisión con barrido, b) microscopio electrónico de transmisión convencional. (F: filamento, LC: lente condensadora, DLC: apertura de lente condensadora, M: muestra, LO: lente objetivo, DLO: apertura lente objetivo, DSA: apertura selección area, LP: lente proyectora, P: pantalla, 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. Estas observaciones de Contraste Z se llevaron a cabo en un microscopio modelo VG Microscopes HB501UX, con detector anular de campo oscuro operado a 100 kV con filamento de emisión de campo, en el laboratorio de Oak Ridge National Laboratory, TN.

Merece la pena incidir 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 1.8). Este corrector de aberraciones permite focalizar el haz de electrones a un diámetro de 1.3 \AA , lo que permite alcanzar esta resolución de rutina en la formación de imágenes¹⁵.

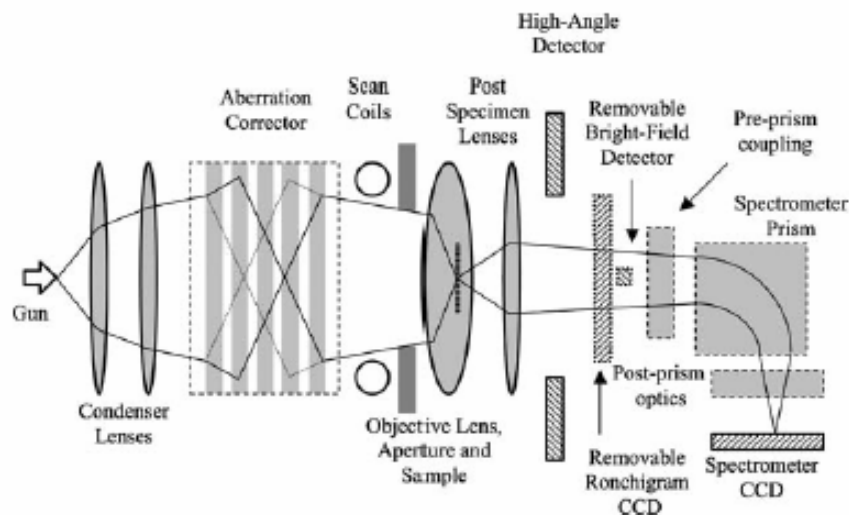


Figura 2.11. Esquema de funcionamiento de un STEM con corrector de aberraciones. En el corrector de aberraciones (cuadrupolo) las diferentes trayectorias en los planos XZ y YZ están esquematizadas.

Según el esquema del STEM, los electrones se aceleran desde el cañón; las lentes condensadoras se usan para ajustar la corriente del haz y 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 atómica¹⁵.

II.2.2.3. 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 absorción¹⁶. 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 2.12 se muestra un esquema del montaje del detector de EELS en el STEM.

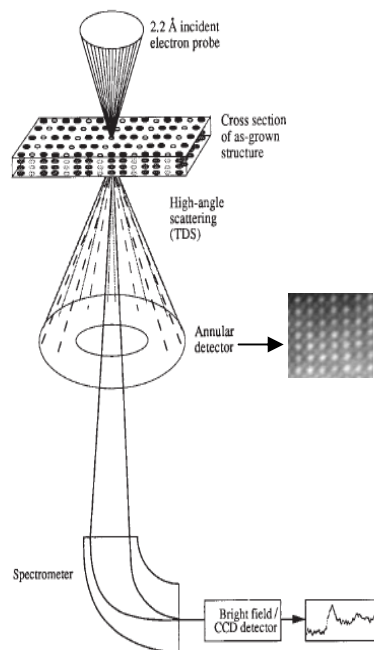


Figura 2.12. Diagrama esquemático del STEM mostrando el montaje del EELS. El detector de ángulo alto recoge los electrones dispersados para la formación de imágenes de contraste Z, los electrones dispersados a ángulos bajos son recogidos por el espectrómetro de pérdida de energía de electrones. Se obtiene 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 columna* y tiene una resolución de energías cercana a los 0.2 eV, con capacidad para resolver un simple átomo¹⁷.

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 formas¹⁸, tal y como se muestra en la figura 2.13.

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 3d¹⁸. Puesto que la capa L se divide en dos niveles, L₂ y L₃, 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 M₄ y M₅. Se sabe, además, que las razones entre las intensidades de las “white lines” (L₃/L₂ o M₅/M₄) 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.

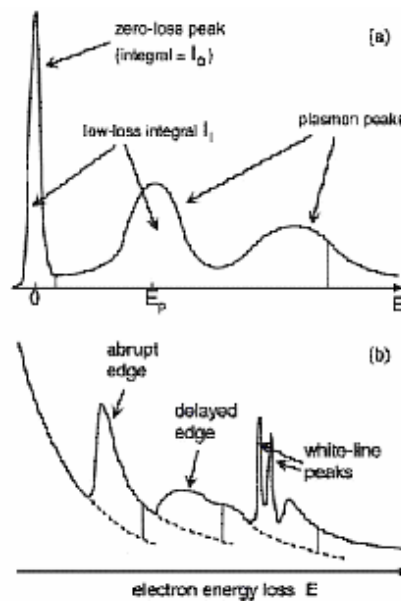


Figura 2.13. Esquema del espectro de pérdida de energías: a) región de pérdidas bajas, b) región de pérdidas altas, mostrando los bordes de ionización y su fondo asociado (líneas punteadas).

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 adquirido¹⁹.

II.2.2.4. Preparación de muestras para TEM, STEM.

En este trabajo se han realizado observaciones de muestras en la geometría que se conoce como *cross section* o modo transversal. Otra alternativa es la geometría *plan view* o modo planar, en el que el haz de electrones es perpendicular al plano del substrato¹². Elegimos la geometría en vista transversal ya que en ésta el haz incide de forma paralela al plano del substrato y perpendicular al plano de crecimiento, por lo que tenemos una visión en el plano xz o yz, obteniendo información de la dirección de crecimiento y por tanto de las intercaras, defectos, planitud, interdifusión, etc. Esta información a través de las intercaras va a resultar fundamental a lo largo de este trabajo.

El proceso de preparación de muestras resulta muy laborioso y se constituye de diferentes partes que a continuación se enumeran:

- Es necesario cortar el substrato/película en tiras con un tamaño apropiado (0.7 x 2.5 mm). Para ello se utiliza una sierra de disco de diamante, y se procede a la limpieza de los cortes con acetona y metanol
- Los cortes se unen con una resina endurecedora tipo epoxy, enfrentando las caras con las películas crecidas. Se obtiene un sandwich de 0.75 mm de grosor.
- Se adelgaza el espesor de la muestra mediante un pulido mecánico utilizando papel de lija de espesores decrecientes hasta conseguir un pulido tal que la película tiene brillo metálico (o especular). Resulta imprescindible asegurarse de que la muestra está libre de arañazos.
- Se realiza un “comido” y pulido concavo sobre la zona de la pegadura, utilizando una pulidora concava, dimple, y pasta de diamante con tamaño de grano de 1 a ¼ de micra. Se pule hasta conseguir un espesor de 20 – 15 micras.
- Se pega la muestra sobre una arandela de cobre con un diámetro de 3 mm.

- Se adelgaza la muestra por bombardeo iónico. Para ello se utiliza un adelgazador iónico, PIPS, que opera con dos cañones de Ar a baja energía (5 kV) y bajo ángulo de incidencia ($10^\circ - 8^\circ$), hasta que se perfora la zona más delgada de la muestra. Serán las zonas cercanas al agujero las propicias para realizar observaciones con el TEM (STEM).

II.3. Medidas de las Propiedades de Transporte Eléctrico.

II.3.1. 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 $5.6 \text{ m}^3/\text{h}$, 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 está provisto de una resistencia calefactora de 25Ω , 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 minicoaxial para medidas de bajo ruido, hasta una serie de pines situados en la vecindad de la muestra.

II.3.2. Sistema PPMS.

El PPMS (Physical Property Measurement System) es un sistema de medición de propiedades físicas, diseñado por Quantum Design (QD) LTD. Este aparato consta de un diseño modular que permite realizar un amplio rango de mediciones automáticas eléctricas, térmicas y mecánicas en función de la temperatura y el campo magnético bajo un control muy preciso. Se aplican campos magnéticos de rango hasta ± 16 Teslas (a 4.2K) y con temperaturas variables entre 1.9 y 400 K.

El PPMS-16 funciona con un imán longitudinal híbrido de NbTi / Nb₃Sn de Oxford Instruments, que se monta directamente sobre un dewar de alta capacidad (60 litros) para helio líquido, apantallado con una camisa (74 litros) de nitrógeno líquido. La sonda del PPMS se inserta en el montaje del dewar/imán. Este diseño permite optimizar la eficiencia criogénica, además el sistema incorpora un par de sondas de imanes de imanes de alta Tc que reduce el calentamiento del helio durante los barridos a altos campos magnéticos.

II.3.3. Métodos de Medida.

II.3.3.1. Resistencia frente a Temperatura.

Las curvas de resistencia frente a temperatura se han obtenido mediante el método de cuatro puntas, Van der Pauw²⁰, utilizando corriente continua. En este método se sitúan sobre la superficie de la muestra cuatro contactos eléctricos. 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. De esta manera es posible calcular la resistencia de la muestra según la ley de Ohm: $R = V/I$. Este proceso se repite en cada punto de medida invirtiendo el sentido de circulación 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 μm soldados con indio. La fuente programable Keithley 224, con capacidad para estabilizar corrientes entre 5 nA y 100 mA, proporciona la intensidad que pasa por la muestra. La medida se controla por un ordenador a través de una entrada IEEE y permite cambios instantáneos en la corriente, inversiones de sentido y limitaciones de voltaje. En cuanto a la lectura del voltaje, se emplea un nanovoltímetro Keithley 181, que también se conecta a la tarjeta IEEE del ordenador.

La conversión de la resistencia a resistividad, ρ se efectúa corrigiendo la geometría de la muestra a través del método de Van der Pauw, en el que conocido el espesor de la muestra y realizando medidas en las dos configuraciones (lado corto y lado largo) de la muestra se tiene: $\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{R_L + R_C}{2} \cdot f$, donde f es un factor que depende de $\frac{R_L}{R_C}$.

II.3.3.2. Medidas de Magnetotransporte.

A través del Panel de Control Externo del Controlador, modelo 6000, la información entrante y saliente es canalizada por un servidor interno del PPMS. Este servidor conecta con un interfaz GPIB desde éste a la instrumentación experimental. Los instrumentos del PPMS (sonda criogénica, la cámara de la muestra, etc) ejecutan los comandos de temperatura, campo magnético y resistencia, una vez que estos han sido preliminarmente procesados por el GPIB.

Para llevar a cabo las mediciones de resistencia en una configuración de cuatro puntas la muestra se monta en “puck” con cuatro cables conectados a esta, tal y como se muestra en la figura 2.14. Tras ello el puck se inserta en la cámara de la muestra.

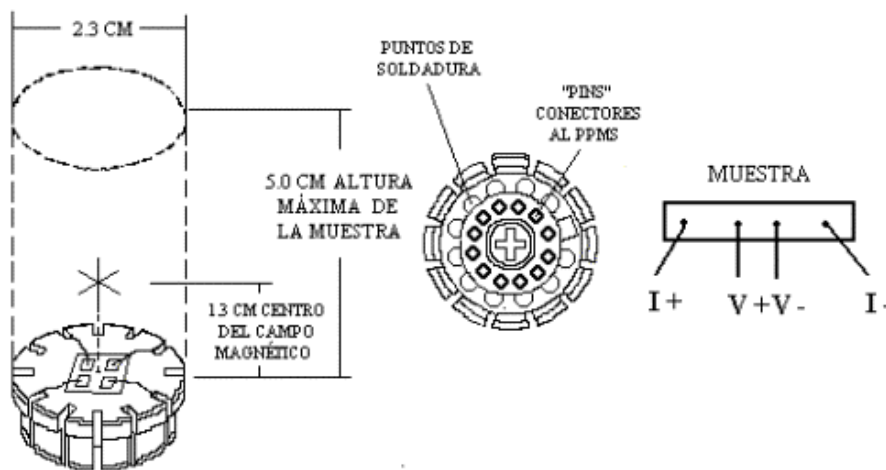


Figura 2.14. La muestra Adosada a la Intercara del “Puck” en la Espacio Experimental de la Cámara de la Muestra. La Distribución de los Conectores del “Puck”. La Configuración de la Medición de Resistencia en Cuatro Terminales.

La electrónica del PPMS deja pasar una corriente a través de la muestra por vía de dos cables y mide la caída de potencial eléctrico a lo largo de la muestra con los otros

dos cables. Debido a la alta impedancia de entrada del voltímetro del PPMS, la corriente y la diferencia de potencial se calculan con un alto grado de precisión.

Las medidas con el sistema PPMS se han llevado a cabo por el grupo de Propiedades Físicas de Materiales dirigido por el Prof. José Luis Martínez, del Departamento de Propiedades Ópticas, Magnéticas y de Transporte del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del CSIC.

II.4. Magnetómetro de Interferencia Cuántica Superconductora (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 Josephson³. Esta constituido por un anillo superconductor con una o dos uniones Josephson (ac y dc SQUID respectivamente). Si el flujo de campo magnético, Φ , atraviesa el anillo, en el que aparece una corriente $I(\Phi)$, que es periódica en el cuanto de flujo Φ_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 Φ_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 boina 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), bajo la dirección del Prof. Regino Saez Puche.

II.5. 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, 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. Aschcroft, N. D. Mermin. “*Solid State Physics*”. HRW International Editors, Hong Kong (1987).
- [4] D. Kelly, E. Fullerton, J. Santamaria, I. K. Schuller, *Scripta Metallurgica et Materiala* **33**, 1603 (1995).
- [5] O. Nakamura, E. E. Fullerton, J. Guimpel, I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 120 (1992).
- [6] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **45**, 9292 (1992).
- [7] P. F. Fewster. “*X ray scattering from semiconductors*”, London Imperial College Press, 2nd Edition, (2005).
- [8] R. González, R. Pareja, C. Ballesteros. “*Microscopia Electrónica*”. Eudema (1991).
- [9] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Wehlan. “*Electron microscopy of thin crystals*”. Robert E. Krieger Pub. Company. 2nd Ed., Revisada (1977).
- [10] J. C. H. Spence. “*Experimental High Resolution Electron Microscopy*”. Clarendon Press. Oxford, 2nd Ed. (1988).
- [11] P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring. “*High Resolution Transmission Electron Microscopy and associated techniques*”. Oxford University Press (1992).
- [12] D. B. Williams, C. B. Carter. “*Transmission Electron Microscopy*”. Plenum Press (1996).
- [13] S. J. Pennycook, *Ultramicroscopy* **30**, 58 (1989).
- [14] S. J. Pennycook, B. Rafferty, P. D. Nellist, *Microsc. Microanal.* **6**, 343 (2000)
- [15] 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).
- [16] R. F. Egerton, “*Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*”. Plenum Press, New York (1996).

- [17] 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)
- [18] R. F. Egerton, M. Malac, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **143**, 43 (2005).
- [19] D. H. Pearson, C. C. Ahn, B. Fultz, *Phys. Rev. B* **47**, 8471 (1993).
- [20] L. J. Van der Pauw, *Philips Research Reports* **13**, 1 (1958).

Capítulo III: Películas Delgadas de Manganita $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$

Los óxidos de manganeso $A_{1-x}A'_xMnO_3$, con estructura tipo perovskita, donde A es un ión de tierra rara y A' de un metal de transición, se denominan comúnmente *manganitas*. El estudio de estos materiales se ha impulsado desde que en 1950 Jonker y van Santen descubrieran la relación existente entre la temperatura de Curie (T_C), la imanación de saturación (M_S) y la resistividad (ρ)^{1,2}. Tras estudiar las correlaciones entre la estructura cristalina y la T_C se encontró que diferentes muestras con la misma constante de red presentaban temperaturas de Curie distintas, con lo que se concluyó que sólo la interacción de canje no podía explicar la transición ferromagnética en las manganitas. Además, las muestras con una composición de catión divalente $x \sim 0.3$ mostraban una T_C máxima y resistividad mínima, poniendo de manifiesto una relación lineal entre la magnetorresistencia y la imanación, con lo que el magnetismo y la conductividad estaban definitivamente correlacionados³. Se estableció además que tanto el contenido de catión divalente como la estequiometría de oxígeno determinaban el contenido de Mn^{+4} , y por tanto de huecos, en las manganitas.

Medidas en corriente ac mostraron una dependencia en la frecuencia y se observó que la magnetorresistencia disminuía con el voltaje aplicado. Estos resultados apuntaban a la presencia de una inhomogeneidad química, y se propuso un modelo en el que en una matriz de material altamente resistivo coexistían granos metálicos. A día de hoy la coexistencia de fases e inhomogeneidades intrínsecas son clave en el modelo físico que explica las propiedades de las manganitas. Mediante el efecto Seebeck se conoció que el orden ferromagnético tiene una gran importancia en la estructura de bandas, y el efecto Hall mostraba una movilidad muy baja y de signo anómalo. Poco después se publicaron experimentos de difracción de neutrones⁴ de la serie $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, en el que se identificaba el tipo de orden magnético de los compuestos, y se construyó el primer diagrama de fases basado en la estructura de las manganitas. Este diagrama de fases coincide casi totalmente con la versión más actual⁵. De forma

simultánea se encuentran los primeros intentos en la literatura para correlacionar la estructura cristalina con las propiedades magnéticas⁶, desde el punto de vista de una nueva interacción magnética, propuesta por Zener, y denominada interacción de doble canje (DE)⁷, en la que en la configuración $Mn^{+3} - O^{2-} - Mn^{+4}$ la transferencia simultánea de un electrón del Mn^{+3} al O^{2-} y al Mn^{+4} causa una alta conductividad eléctrica. Además por la tendencia del electrón itinerante a retener su orientación de espín, hay un alineamiento paralelo de los momentos magnéticos de los iones Mn^{+3} y Mn^{+4} . Jonker también encontró que las estructuras de las muestras se aproximaban a una perovskita cúbica estable definida por un factor de tolerancia f próximo a la unidad¹, y que sólo los espines de los iones de Mn contribuyen a la imanación de saturación, llegando a la conclusión de que cuánto más próximo estuviese el compuesto a la estructura cúbica, mas cerca de la colinealidad estaba el enlace $Mn^{+3} - O^{2-} - Mn^{+4}$ y más fuerte era la interacción de doble canje.

Posteriormente, con el crecimiento de monocristales de $(La,Pb)MnO_3$ ⁸ se confirmaron los resultados obtenidos en cerámicas y se mejoró el entendimiento de la física de estos compuestos^{9,10}, estableciéndose la naturaleza de la transición ferromagnética como de tipo no Heisenberg y proponiéndose un modelo basado en una banda de conducción fuertemente polarizada en espín para explicarlo¹⁰. El intento de relacionar los cambios de la estructura con la temperatura de Curie¹¹ indicaba que era posible la existencia de una relación entre la red y las propiedades magnéticas y eléctricas de estos materiales. Hasta principios de los 80 no hubo grandes avances en el estudio de las manganitas, hasta que Tanaka y colaboradores¹² propusieron una interpretación basada en la localización de carga en pequeñas regiones magnéticas, o poltrones, que conducirían mediante saltos en la región paramagnética por encima de T_C , pero aún se desconocía el mecanismo que produciría esa localización.

El entendimiento global de la compleja física de las manganitas ha requerido importantes desarrollos teóricos y experimentales en los últimos 50 años. Actualmente, se ha producido un resurgimiento en el interés en estos compuestos, ya que en general los óxidos de metales de transición, y en particular las manganitas, se han propuesto como materiales clave para entender la física de los sistemas electrónicos fuertemente correlacionados, ya que en estos compuestos se pone de manifiesto la profunda interacción entre los grados de libertad de espín, carga, red y orbital¹³. Esta complejidad electrónica puede tener consecuencias en las potenciales aplicaciones de estos materiales, puesto que no sólo la carga, o la carga y el espín son de relevancia, si no que

lo son además los grados de libertad de la red y orbital. Esto provoca que ante perturbaciones pequeñas del sistema la respuesta sea “gigante”.

De hecho se ha propuesto que el fenómeno de la magnetorresistencia colosal (CMR), disminución de la resistencia cuando se aplica un campo magnético externo, sea debido fundamentalmente al ordenamiento orbital, éste da lugar a una anisotropía en la interacción de transferencia de electrones lo que puede favorecer o desfavorecer la interacción de doble canje, haciéndola dependiente de la dirección¹⁴.

Cuando el ión magnético del óxido de metal de transición puede presentar valencia mixta, es posible tener una interacción de canje ferromagnética, este es el caso del ión Mn, que puede existir con estado de oxidación Mn^{+3} y Mn^{+4} . En el caso particular del compuesto $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$), que tiene estructura tipo perovskita, el Ca es divalente, Ca^{+2} , mientras que el La es trivalente, La^{+3} . Esto implica que una fracción x de los iones Mn serán Mn^{+4} y una fracción (1-x) son Mn^{+3} . Los extremos de la serie, $x=0$ y $x=1$, son aislantes antiferromagnéticos. El $LaMnO_3$ sólo contiene iones Mn^{+3} , siendo este un ión Jahn-Teller, antiferromagnético. Sin embargo, cuando se dopa con una cantidad de Ca de al menos $x=0.175$ el efecto Jahn-Teller desaparece y el sistema se convierte en ferromagnético con una temperatura de Curie $T_c \sim 270$ K, por debajo de la cual el material es metálico. El electrón e_g de un ión Mn^{+3} puede saltar a una posición vecina sólo si existe una vacante (hueco) con la misma orientación de espín. Si el ión vecino es un Mn^{+4} , con el nivel e_g vacío, no existiría ningún impedimento para el salto. Sin embargo, debido a la fuerte interacción (primera regla de Hund) entre el electrón e_g y los tres electrones t_{2g} , todos ellos deben estar paralelamente alineados. No resulta energéticamente favorable para un electrón e_g saltar a un ión vecino en el que la alineación de los espines t_{2g} sea antiparalela, por lo que el alineamiento ferromagnético de los iones vecinos es necesario para mantener paralelos el alineamiento de espines del ión “donador” y del ión “aceptor”. Además, este alineamiento en los espines produce un ahorro en la energía cinética en el proceso de salto de los electrones, favoreciéndolo y por tanto convirtiendo al material en metálico.

El ion oxígeno media en el proceso de conducción, ya que se debe a un salto simultáneo de este electrón del nivel e_g del Mn^{+3} al oxígeno, y del oxígeno al nivel e_g , vacío, del Mn^{+4} , de forma que se invierte el estado de oxidación, tal y como se refleja esquemáticamente en el diagrama de la figura 3.1.

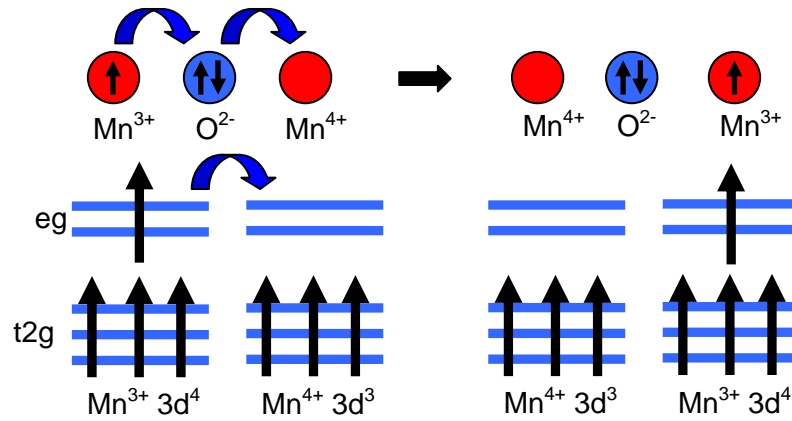


Figura 3.1. Esquema del mecanismo de doble canje en el que el electrón e_g del Mn^{3+} salta al oxígeno y simultáneamente al Mn^{4+} , revirtiendo los estados de oxidación.

Los modelos electrónicos típicos de las manganitas incluyen al menos la contribución de la energía cinética para los electrones e_g , regulada por la amplitud de salto t , y una fuerte contribución del acoplo J_H entre los espines e_g y t_{2g} . La localización de espines (3/2) es suficientemente grande como para simplificar los cálculos aproximando a espines clásicos. Este modelo se conoce como “Modelo de un orbital”, y su formalismo permite dar una explicación natural para la existencia de la fase ferromagnética en las manganitas; ya que los portadores prefieren polarizar sus espines con los vecinos. Cuando un electrón e_g salta entre iones vecinos, no tiene que contribuir con una energía J_H si todos los espines están alineados paralelos. En el DE^{15,16} el scattering para los espines de los huecos está minimizado y la energía cinética de los portadores móviles optimizada. Según aumenta la densidad de portadores, las distorsiones FM alrededor de los huecos aumentan y comienzan a solapar, por lo que el sistema se convierte en totalmente FM. Cuando es necesario tener cálculos cuantitativos, y no sólo cualitativos, sobre los modelos electrónicos de las manganitas es necesario incluir la existencia de dos orbitales e_g activos por ión Mn para reproducir los efectos de ordenamiento orbital de estos materiales¹⁷. Además, los efectos dinámicos de la distorsión Jahn Teller no se pueden despreciar¹⁸. Con estas nuevas consideraciones, se utiliza el “Modelo de dos orbitales”. Utilizando estos modelos para el análisis de clusters de tamaño finito^{19,20} combinados con técnicas de Monte Carlo se ha encontrado que cuando la densidad de electrones $\langle n \rangle$ se calcula como la variación del potencial químico, μ , algunas densidades no se pueden hacer estables; es decir, $\langle n \rangle$ cambia de forma discontinua para valores determinados de μ . Estas densidades se dirá que son inestables. Utilizando cálculos alternativos para las densidades inestables se obtiene que el estado fundamental resultante no es homogéneo y está separado en dos regiones con

distinta densidad^{20,21}. Estas dos fases se corresponden con las vinculadas a las densidades inestables²⁰⁻²², dando lugar a la *separación de fases*.

Esta separación de fases calculada teóricamente, ha sido además observada experimentalmente. Si nos centramos en el caso de las manganitas de La y Ca, algunos de los experimentos relevantes se enumeran a continuación: para una concentración $x = 0.05$ y 0.08 y a baja temperatura, Hennion y colaboradores²³ observaron mediante medidas de dispersión de neutrones de bajo ángulo (SANS) la existencia de una distribución desordenada de “droplets” FM. Para parámetros similares y mediante experimentos de resonancia magnética, Allodi y colaboradores²⁴ reportaron la coexistencia de comportamiento FM y AFM en ausencia de spin canting. Mediante medidas de SANS, para concentraciones de $x = 1/3$ a $T > T_C$, por Lynn²⁵ y De Teresa²⁶ observaron una longitud de correlación FM corta (débilmente dependiente con la temperatura), atribuida a clusters magnéticos de 10 a 20 Å de diámetro²⁶. Para las fases FM metálicas y a $T < T_C$ existen indicios de inhomogeneidad en la carga. Se han analizado medidas de transporte, por Jaime y col.²⁷, incluyendo no sólo electrones libres sino además polaritones. Medidas de relajación de espín- μ y de resistividad, por Heffner y col.²⁸ se han interpretado como producidas por una muestra con multidominios. Resultados de absorción de rayos x, por Booth y col.²⁹, muestran evidencias de huecos localizados y deslocalizados por debajo de T_C . Mediante espectroscopia Raman, Yoon y colaboradores³⁰, encontraron estados localizados en la fase FM metálica a baja T para varios óxidos de manganeso. Experimentos de dispersión de neutrones muestran una componente anómala por debajo de T_C ³¹, que podría explicar el estado compuesto por dos fases. Fernandez-Baca y col.³² muestran que esta componente difusiva aumenta con la T_C de la manganita correspondiente. En el extremo en la concentración de portadores, $x = 0.8$, se ha reportado la existencia de comportamiento FM y AF entre 150 y 200 K por dispersión de neutrones³³. Cheong y Hwang³⁴ encontraron una imanación finita a baja T y $x > 0.83$ en el compuesto de La y Ca el sistema permanece aislante, y este resultado puede ser compatible con una mezcla de fases.

III.1. Películas delgadas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Con el fin de evaluar el efecto de la tensión epitaxial sobre la separación de fases en películas delgadas de manganita, se ha elegido una serie de distintos sustratos sobre los que se han depositado películas delgadas de manganita, controlando el espesor de

éstas, de forma que se pueda evaluar tanto su microestructura como sus propiedades físicas en distintos estadios del crecimiento, es decir, mientras se encuentre en condiciones de tensión epitaxial y cuando las películas se encuentren relajadas. En particular, como ya se ha mencionado en la introducción, el interés está centrado en la caracterización de las películas cuando aún son bidimensionales, y por tanto se encuentran libres de defectos.

Para este trabajo hemos elegido una manganita de lantano y calcio, con concentraciones del ión de $\text{Ca } x = 0.33$, correspondientes a unas propiedades físicas tales que el compuesto es metálico y ferromagnético, con una Temperatura de Curie máxima, $T_c \sim 260 \text{ K}$, tal y como se muestra en el diagrama de fases de este compuesto³⁴ en la figura 3.2.

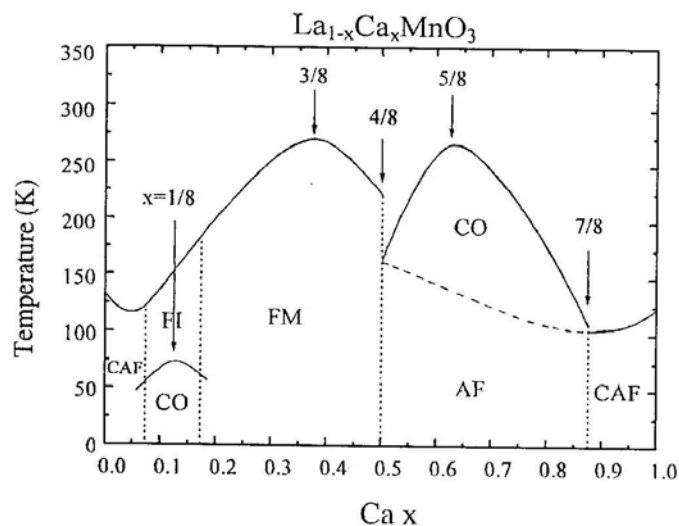


Figura 3.2. Diagrama de fases del compuesto $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Para una concentración en $\text{Ca} = 0.3$, nos situamos en la fase metálica y ferromagnética con una $T_c \sim 260 \text{ K}$.

Con la sustitución parcial del ión trivalente, La, por un ión divalente, Ca, parte de los iones Mn^{+3} se reemplazan por Mn^{+4} favoreciendo el mecanismo de DE, responsable del fenómeno de conducción de este material.

La manganita presenta una estructura cúbica perovskita, con un parámetro de red $a = 3.87 \text{ \AA}$. El Mn se encuentra en coordinación octaédrica con el oxígeno, situado en los vértices, y los átomos de La y Ca, que se distribuyen aleatoriamente, ocupan posiciones del centro del cubo, tal y como se muestra en la figura 3.3.

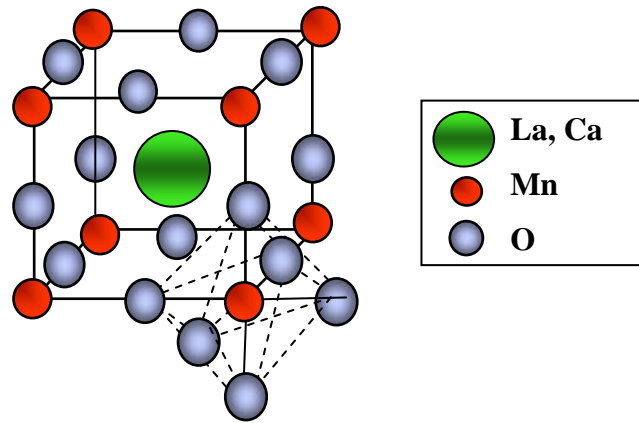


Figura 3.3. Esquema de la celda unidad de la manganita de lantano y calcio. Se muestra la coordinación octaédrica del Mn con los oxígenos.

III.2. Crecimiento de películas delgadas.

Todas las muestras estudiadas en este trabajo se han crecido en el sistema de pulverización catódica descrito en el capítulo de técnicas experimentales, en atmósfera de oxígeno puro y sobre sustratos monocristalinos pulidos. La presión de oxígeno que se ha utilizado durante el crecimiento es de 3.4 mbar, y la temperatura del sustrato se ha mantenido en 900 °C. Tras el crecimiento, las películas se oxigenaron a 900 °C y 1000 mbar, y se recocieron *in situ* durante 30 minutos a 550 °C en presión de 1000 mbar de oxígeno puro, para facilitar una correcta oxigenación.

Los sustratos utilizados han sido SrTiO₃ (STO) con orientación (100) y parámetro de red 3.905 Å, con un desajuste en el plano del 0.9%, que genera una tensión de tracción; y SrLaAlO₄ (SLAO) con orientación (100) y parámetro de red en el plano 3.750 Å, que genera una tensión compresiva en el plano del -3.1%. Se han crecido películas sobre otros sustratos MgO (MGO) y LaAlO₃ (LAO) orientados (001) y NdGaO₃ (NGO) orientado (110), para tener una visión general del efecto de la tensión epitaxial sobre este tipo de materiales.

III.2.1. Calibración del ritmo de crecimiento.

Para controlar los espesores de las películas de LCMO que se han crecido, es necesario realizar una calibración cuidadosa de la tasa de crecimiento. Conociendo el tiempo de crecimiento, y mediante la reflectividad de rayos x de ángulo bajo, se puede determinar el espesor de las capas crecidas. Como ya se ha visto, mediante las oscilaciones de espesor finito se pueden calcular los espesores de las películas crecidas, siendo el espesor medido lineal con el tiempo de deposición, como se muestra en la

figura 3.4. La velocidad de crecimiento será función de la potencia que se suministra al blanco, la presión de oxígeno en la cámara de crecimiento, la temperatura a la que se encuentran los substratos y la distancia entre blanco y substrato. De esta forma, se obtiene una velocidad de crecimiento de 0.2 \AA/s , lo que implica un ritmo lento, que permite crecer películas de espesores nanométricos con buenas propiedades estructurales.

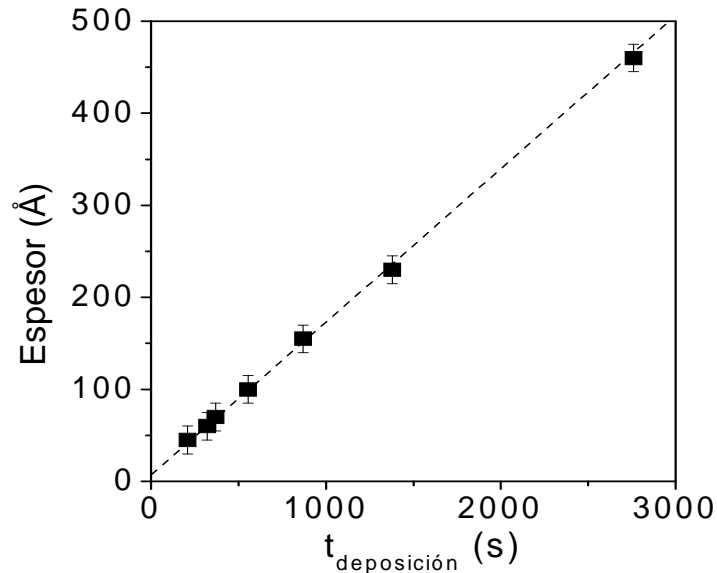


Figura 3.4. Espesor de las películas de LCMO, crecidas sobre STO orientado (001), en función del tiempo de deposición. La línea de puntos se corresponde con un ajuste lineal.

III.2.2. Crecimiento de películas delgadas de LCMO.

Se han crecido películas delgadas de LCMO sobre distintos substratos (STO, SLAO, LAO, MGO, NGO), con distinto grado de desajuste en los parámetros de red, y de distinto signo: de tracción y compresión.

Mediante difracción de rayos x se estudia la calidad estructural de las películas. En la figura 3.5 se muestra un diagrama de difracción de rayos x para películas delgadas de LCMO sobre distintos substratos. Del difractograma de ángulo alto, y de acuerdo con la ley de Bragg, se puede calcular el parámetro de red c fuera de plano utilizando la reflexión (002) del LCMO, situada en aproximadamente $2\theta \sim 47.044^\circ$. Cuando el desajuste entre película y substrato es de tracción, como el caso del STO, la reflexión (002) del LCMO se desplaza hacia ángulos mayores, esto es, un parámetro de red fuera de plano menor. Sin embargo, en el caso de un desajuste de tipo compresivo en el plano, como sucede para películas crecidas sobre SLAO o LAO, la reflexión (002) del LCMO

está desplazada hacia ángulos menores, lo que se corresponde con una elongación del parámetro de red c de la película de LCMO.

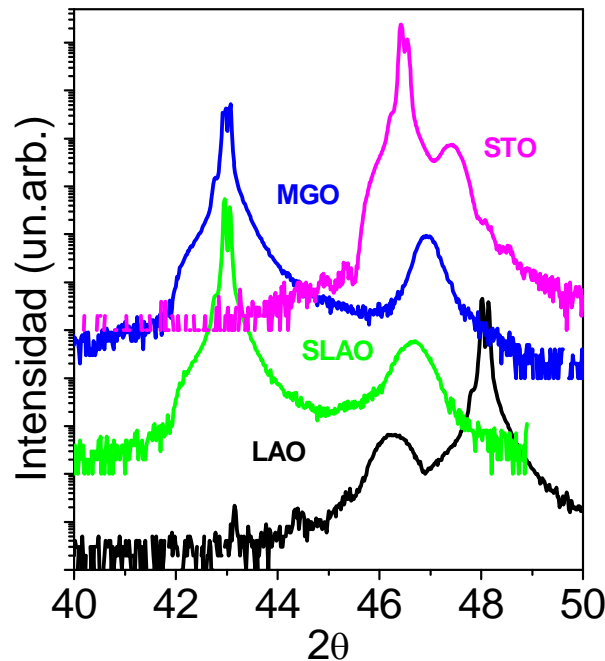


Figura 3.5. Espectro de rayos x para películas delgadas de LCMO crecidas sobre distintos sustratos, de arriba hacia abajo: STO con espesor $t = 150 \text{ \AA}$; MGO, $t = 160 \text{ \AA}$; SLAO, $t = 140 \text{ \AA}$ y LAO, $t = 140 \text{ \AA}$. Se aprecian las reflexiones (001).

Los diagramas de ángulo bajo presentan oscilaciones de espesor finito, debidas a las reflexiones en la superficie de la película y en la interfase película-sustrato. En el caso de películas rugosas las oscilaciones de espesor finito desaparecen de forma gradual, y más rápidamente cuanto más rugosa sea la película. En la figura 3.6 se muestra el espectro de ángulo bajo para las películas de LCMO (de espesores entre 140 y 160 \AA) sobre distintos sustratos, mostrando oscilaciones de espesor finito. Las oscilaciones se amortiguan antes para la película crecida sobre SLAO, siendo este el sustrato que mayor grado de desajuste presenta, mientras que la película crecida sobre MGO presenta oscilaciones por encima de $2\theta \sim 6^\circ$, denotando una menor rugosidad para esta película frente al resto.

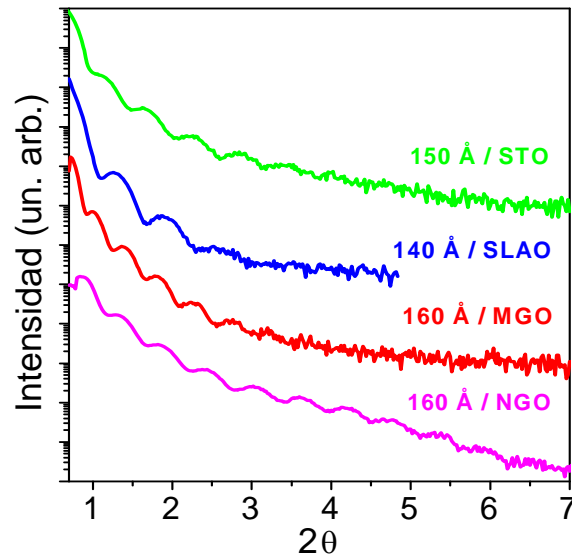


Figura 3.6. Espectro de reflectividad para películas de LCMO sobre distintos sustratos con espesores: 150 Å (STO), 140 Å (SLAO), 160 Å (MGO), 160 Å (NGO). La película crecida sobre NGO presenta oscilaciones de espesor finito, denotando planitud superficial, mientras que para la película crecida sobre SLAO las oscilaciones se amortiguan rápidamente, denotando rugosidad superficial.

En la siguiente tabla se recoge un resumen de los sustratos sobre los que se han crecido las películas delgadas de LCMO, el tipo de estructura del sustrato, sus parámetros de red, el grado de desajuste y el parámetro de red de la película sobre el sustrato correspondiente (estos parámetros de red se calculan con la ley de Bragg).

| Substrato | Parámetros Substrato (Å) | Desajuste | Espesor (Å) | c_{LCMO} (Å) | Espesor (Å) | c_{LCMO} (Å) |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|
| STO perovskita | a = 3.905 | + 0.9 % | 150 | 3.813 | 1000 | 3.822 |
| SLAO ortorrómbico | a = 3.754 c = 12.630 | - 3.1 % | 140 | 3.893 | 1000 | 3.898 |
| LAO perovskita romboédrico | a = 3.863 a = 3.788 | - 0.25 % - 2.1 % | 140 | 3.903 | 1000 | 3.884 |
| NGO | a = 3.837 b = 3.866 | - 0.8 % + 0.25 % | 160 | -- | 1000 | -- |
| MGO cúbico | a = 4.212 | + 8.8 % | 160 | 3.872 | 1000 | 3.877 |

Tabla 3.1. Resumen de los sustratos (estructura), parámetro de red, grado de desajuste, espesor de la película de LCMO y parámetro de red c.

III.2.3. Caracterización eléctrica de las películas de LCMO: resistencia frente a temperatura.

Las películas de LCMO crecidas sobre diferentes sustratos son aislantes a temperatura ambiente, y transitan al estado metálico a una temperatura, T_P , próxima a la temperatura de Curie, $T_C \sim T_P \sim 260$ K, tal y como se deduce del diagrama de fases de la figura 3.2.

En la siguiente figura, 3.7, se muestra las curvas de resistencia de varias películas delgadas de LCMO crecidas sobre los distintos sustratos, con diferentes desajustes en los parámetros de red en el plano. Cuando se somete a una tensión epitaxial de tracción utilizando como sustrato el STO, la transición metal – aislante sucede a una temperatura mucho menor de la del volumen, siendo $T_P = 197$ K. Sin embargo, para sustratos que proporcionan una tensión de compresión en el plano, encontramos una transición metal aislante a una temperatura próxima a la característica de este material, en el entorno de 240 – 250 K.

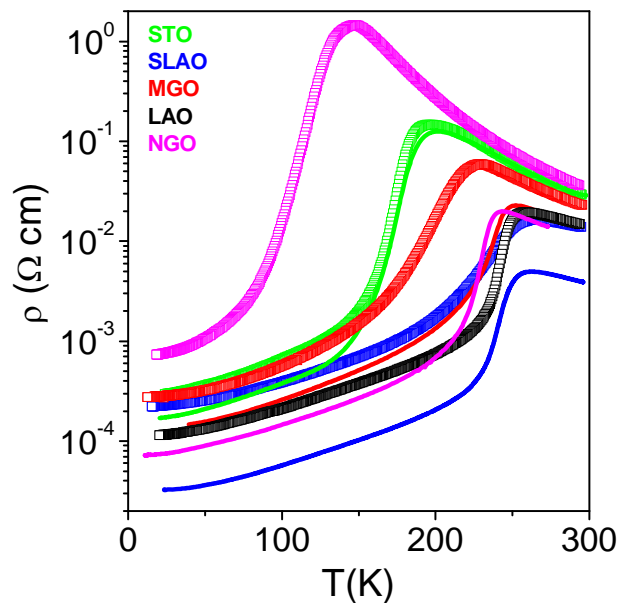


Figura 3.7. Resistencia frente a temperatura mostrando la transición metal – aislante a distintas temperaturas para los distintos sustratos utilizados: STO, MGO, NGO, LAO, SLAO. Los símbolos abiertos corresponden a las películas delgadas (150-160 Å), mientras que las líneas son las películas de 1000 Å.

Existe un comportamiento diferente según sea la diferencia de parámetros de red en el plano basal entre el sistema película sustrato. Esto se puede entender de la siguiente manera: la tensión epitaxial que el sustrato induce en la película producirá modificaciones en los parámetros de red de la película fuera del plano, como hemos

recogido en la tabla 3.1. Por tanto si los parámetros de red en el plano son menores (mayores), produciendo una tensión de compresión (tracción), la película de LCMO acomoda sus parámetros de red en el plano, disminuyéndolos (aumentándolos), favoreciendo así el crecimiento epitaxial. Esta modificación de los parámetros de red en el plano se acompaña de un cambio en el parámetro de red fuera del plano para preservar así el volumen de la celda unidad, de acuerdo con el efecto de Poisson. Estos cambios en los parámetros de red de la película modifican las distancias para los saltos de los electrones e_g del Mn^{+3} a una posición vacía del Mn^{+4} , de acuerdo con el factor de tolerancia de estos compuestos que liga la geometría de la estructura con las probabilidades de salto de los portadores. Se conoce que las variaciones en el diagrama de fases están controladas principalmente por los cambios en los saltos en el plano, de forma que la tensión de compresión lleva asociado un aumento de la temperatura de transición, mientras que la tensión de tracción va acompañada de una disminución³⁵, ya que en el caso de la tensión compresiva, la conducción (por saltos) en el plano se ve favorecida, mientras que los saltos fuera de plano están limitados.

III.3. Crecimiento de películas delgadas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ tensionadas

La separación de fases electrónica en las películas de LCMO, y de las manganitas en general, se puede relacionar con el efecto de la tensión epitaxial y el desorden estructural inducido por la misma^{35,36,37}, sin embargo, no se ha encontrado una explicación que pueda dar cuenta de su relación con la coexistencia de distintas fases electrónicas.

Uno de los objetivos, al crecer películas delgadas, es conseguir materiales con unas propiedades físicas distintas, o incluso difíciles de obtener, del material masivo. Además, para determinadas aplicaciones es necesario depositar el material en forma de película delgada, de escala nanométrica, sobre un determinado sustrato que servirá como apoyo (y que idealmente no debería interferir en las propiedades del material a depositar). Aún más, las propiedades se pueden “fabricar” si se produce la deposición de múltiples capas de diferentes materiales. Además, existen muchos materiales que son más fáciles de obtener por técnicas epitaxiales que crecerlos y darles la forma deseada a partir del material masivo. Esto conlleva a que el orden cristalográfico de la película crecida esté influenciado de forma significativa por el sustrato utilizado, como

resultado de un cierto grado de ajuste entre los dos a lo largo de la interfase común. El primer problema que se nos plantea en el crecimiento epitaxial es el de la simetría.

La energía potencial E_p de un enlace químico tiene un mínimo para una longitud determinada del enlace. Además un átomo necesita tener un número de enlaces correspondientes a su “valencia” para reducir su E_p llenando de electrones su última capa atómica. Una interrupción de la simetría del cristal aumenta E_p , por tanto las superficies y las interfases tienen un exceso de energía por unidad de área, γ . Cuando una película se deposita sobre un sustrato cristalino, la energía interfacial γ_i es minimizada al aumentar la densidad de enlaces, de longitud y ángulo apropiados, a lo largo de la interfase en un intento de “unir” la simetría de los dos cristales. Por tanto, es energéticamente favorable para el material de la película alinearse cristalográficamente ajustándose a la simetría de enlace del sustrato y a su periodicidad, es decir, *crecer epitaxialmente*. La epitaxia ocurre para una combinación de película y sustrato con cierto grado de ajuste, con mínimo desorden interfacial y a una temperatura lo suficientemente alta como para permitir la deposición de los átomos de forma ordenada en sus posiciones de equilibrio³⁸.

En condiciones de crecimiento coherente, es decir de crecimiento de átomo sobre átomo de una capa delgada sobre un sustrato, la película esta soportando lo que se conoce como *tensión epitaxial*. En estas condiciones, las primeras capas atómicas que se depositan sobre el sustrato tenderán a acoplar sus distancias interatómicas en el plano a las constantes de red del sustrato. Este acoplo se traduce en un crecimiento pseudomórfico de la capa, al que denominamos crecimiento tensionado. Este tipo de tensión no sólo modifica los parámetros de red en el plano, sino que el crecimiento sobre un sustrato con parámetros de red ligeramente mayores (menores) puede dar lugar a una compresión (expansión) de la constante de red a lo largo de la dirección perpendicular al plano, de acuerdo con el efecto de Poisson. A través de esta deformación homogénea de la red la capa crece acumulando su energía elástica. Sin embargo, este proceso tiene un límite: cuando se alcanza cierto espesor crítico, t_c , la energía elástica acumulada en la red se hace lo suficientemente grande como para que resulte energéticamente favorable que la tensión se libere. De esta manera, cuando se alcanza este espesor crítico, t_c , la red se hace inestable, y se produce una relajación estructural. Las constantes de red, y por tanto las distancias interatómicas, recuperan los valores propios del material. Esta relajación se hace a costa de introducir defectos estructurales, tales como dislocaciones de desajuste en las interfases, como en el

proceso esquematizado en la figura 3.8. La magnitud del espesor crítico cambia de un sistema a otro y en general dependerá del desacoplo de constantes de red entre película y sustrato, de las constantes elásticas de la película y de otros parámetros tales como la energía típica de los defectos que se introducen durante la relajación. Este comportamiento suele reflejarse en una dependencia inversamente proporcional de las constantes de red con el espesor de la película, de manera que el espesor crítico es aquel en que se recuperan las distancias de red del volumen.

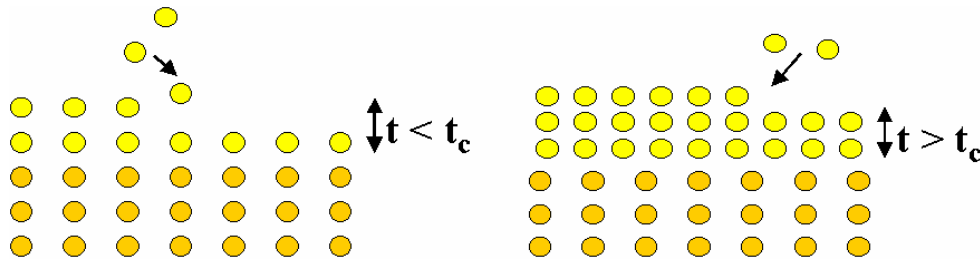


Figura 3.8. (a) Crecimiento epitaxialmente tensionado para espesores por debajo del espesor crítico, dando lugar a una interfase coherente. (b) Crecimiento relajado, la capa recupera sus parámetros de red, a la vez que se generan defectos estructurales en la interfase.

III.4. Películas de LCMO tensionadas sobre STO.

Con el fin de investigar el efecto de la tensión epitaxial de tracción, se ha crecido una serie de películas delgadas de LCMO sobre STO orientado (001) mediante la técnica de pulverización catódica a alta presión de oxígeno y alta temperatura, con un ritmo de crecimiento lento, que permite controlar de forma muy precisa los espesores de estas películas.

III.4.1. Caracterización estructural.

De las medidas de reflectividad de rayos x, se obtiene una información precisa del espesor de las películas, mediante la cuantificación de las oscilaciones de espesor finito. Además, esta técnica para determinar el espesor resulta muy adecuada para las películas más delgadas, siendo el error en la determinación del espesor menor que utilizando la difracción de ángulo alto. En la figura 3.9 se muestran los difractogramas correspondientes a una serie de películas de LCMO crecidas sobre STO, con distintos espesores. Para las películas de mayor espesor se obtienen gran cantidad de oscilaciones, de periodo corto, y que en este caso se amortiguan en el entorno de $2\theta \sim 6^\circ$. Esta medida cuantitativa de la amortiguación de las oscilaciones es muy sensible a la

planitud o rugosidad de la superficie³⁹. Las películas de LCMO sobre STO muestran un alto grado de planitud superficial, en vista de la supervivencia de la modulación debida a las oscilaciones de espesor finito.

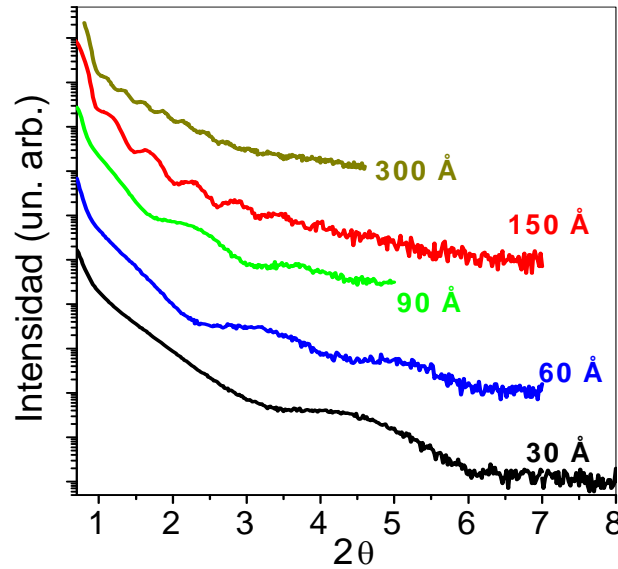


Figura 3.9. Espectro de ángulo bajo para películas de LCMO crecidas sobre STO, con espesores 300, 150, 90, 60 y 30 Å, desde arriba hacia abajo. Se observan las oscilaciones de espesor finito, denotando una buena planitud en la superficie de las películas.

Del refinamiento estructural de la modulación de las oscilaciones de espesor finito es posible obtener información adicional. Para ello utilizamos la herramienta SUPREX 9.0, que en su cálculo del refinamiento incluye las limitaciones que sobre el perfil de la modulación pueda tener efectos tales como fluctuaciones en el espesor de la película, desorden, reflexiones múltiples, efectos de refracción, interdifusión, etc⁴⁰. En la figura 3.10 (a) se muestran los datos experimentales de una película de LCMO sobre STO con un espesor de 230 Å junto con la simulación teórica. De los resultados del refinamiento se ha obtenido una rugosidad interfacial del orden de una celda unidad ($\sigma \sim 4$ Å), probablemente asociado a desorden de tipo escalón, que normalmente se genera en la superficie del substrato y avanza hasta la superficie de la película. La curva de basculamiento alrededor de la reflexión (002) de la película de LCMO, tal y como se muestra en la figura 3.10 (b) tiene una anchura a mitad de altura del orden de 0.22° , lo que denota un muy bajo grado en la mosaicidad (*mosaic spread*) de las películas, indicando un elevado grado de textura en la dirección del eje $-c$.

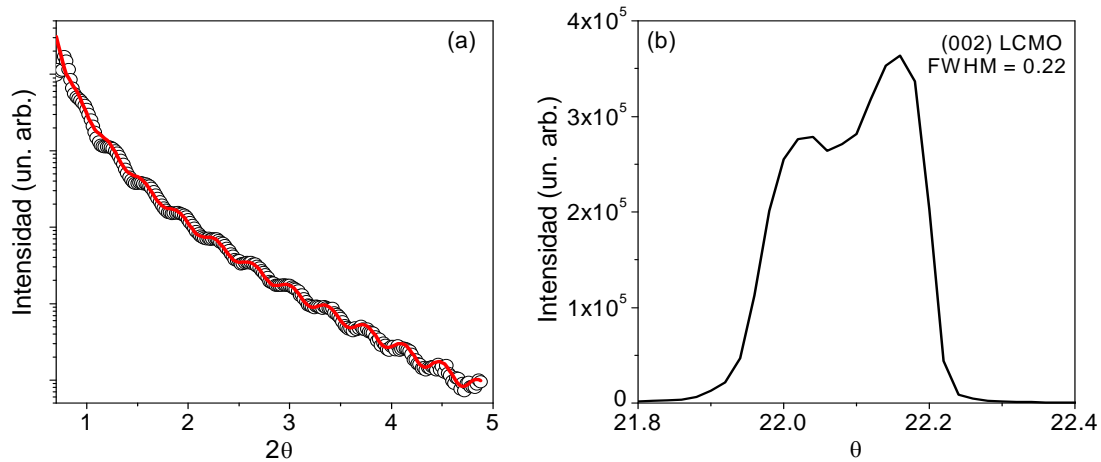


Figura 3.10 (a) Difractograma de ángulo bajo para una película de LCMO sobre STO de un espesor de 230 Å. Los símbolos muestran la medida experimental y la línea el mejor ajuste con el programa SUPREX 9.0. (b) Curva de basculamiento alrededor del pico (002) del LCMO para una película delgada de LCMO sobre STO.

De la caracterización mediante STEM, con la técnica de contraste Z podemos confirmar la buena calidad estructural de las películas delgadas de LCMO crecidas sobre STO. En la figura 3.11 (a) se muestran micrografías utilizando esta técnica para una película de 60 Å de espesor. En esta técnica la intensidad es proporcional a Z^2 , de esta forma los átomos más pesados aparecen más brillantes mientras que los ligeros aparecerán más oscuros. Esto nos permite obtener de forma directa el contraste composicional entre película y sustrato^{41,42}. Las películas son continuas y no hay indicios de rugosidad superficial, no se observan dislocaciones u otro tipo de defectos y además estas películas son planas en escalas laterales largas, tal y como se muestra en la fotografía a bajos aumentos del inset. Para una película de 30 Å de espesor y a muy altos aumentos podemos observar, figura 3.11 (b), que el crecimiento de estas capas es coherente, es decir los átomos de LCMO se sitúan sobre los átomos del sustrato, siguiendo la continuidad de los planos atómicos a través de la interfase.

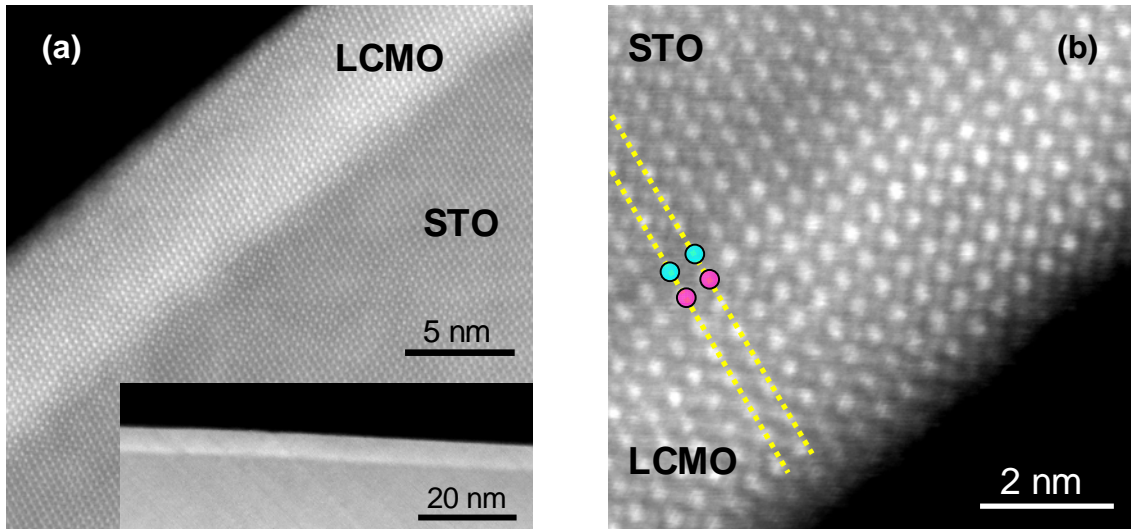


Figura 3.11. (a) Fotos de contraste Z de una película de 60 Å de LCMO sobre STO. El inset muestra la planitud y continuidad de la película sobre el sustrato sobre una mayor escala lateral. (b) La fotografía de la derecha muestra una película de 30 Å de LCMO sobre STO. La interfase se ve libre de defectos. El crecimiento es átomo sobre átomo como se esquematiza con el dibujo. La línea de puntos muestra la continuidad de dos planos atómicos desde el sustrato hasta la película a través de la interfase.

La figura 3.12 (a) muestra el espectro de difracción de rayos x de ángulo alto correspondiente a las películas delgadas de LCMO crecidas sobre STO (001). El espesor de las películas es de 90, 120, 150, 300, 400 y 1000 Å desde arriba hacia abajo. En este espectro se muestra la reflexión (002) tanto del sustrato como de las películas. Puesto que el parámetro de red, fuera de plano del STO es mayor que el de LCMO, la reflexión (002) del STO aparece primero, es decir a un ángulo 2θ menor. Del difractograma podemos observar un ensanchamiento del pico correspondiente a la reflexión (002) del LCMO, acompañado de una disminución de la intensidad, a medida que el espesor de la película disminuye. Aplicando la ley de Scherrer a la reflexión de las películas, podemos obtener el espesor de éstas. Además esta reflexión se desplaza hacia ángulos mayores a medida que disminuye el espesor, por lo que conociendo la posición angular de la reflexión y aplicando la ley de Bragg, se puede obtener el parámetro de red en la dirección de crecimiento. En la figura 3.12 (b) se representa la evolución del parámetro de red fuera del plano con el espesor de las películas de LCMO. La disminución del parámetro de red c para las películas más delgadas se debe al efecto del alto grado de tensión epitaxial de tracción. El error en la medida de los espesores utilizando la reflexión (002) del LCMO en el difractograma de ángulo alto es mayor para las películas más delgadas, como se puede observar de las barras de error, ya que la anchura y planitud de la reflexión correspondiente hace más difícil determinar

su posición y su anchura a mitad de altura. Cabe destacar que incluso para las películas de mayor espesor, el parámetro de red c no recupera los valores del compuesto en volumen ($a = 3.87 \text{ \AA}$), denotando un cierto grado de deformación remanente en el material que no está relacionado con la tensión epitaxial.

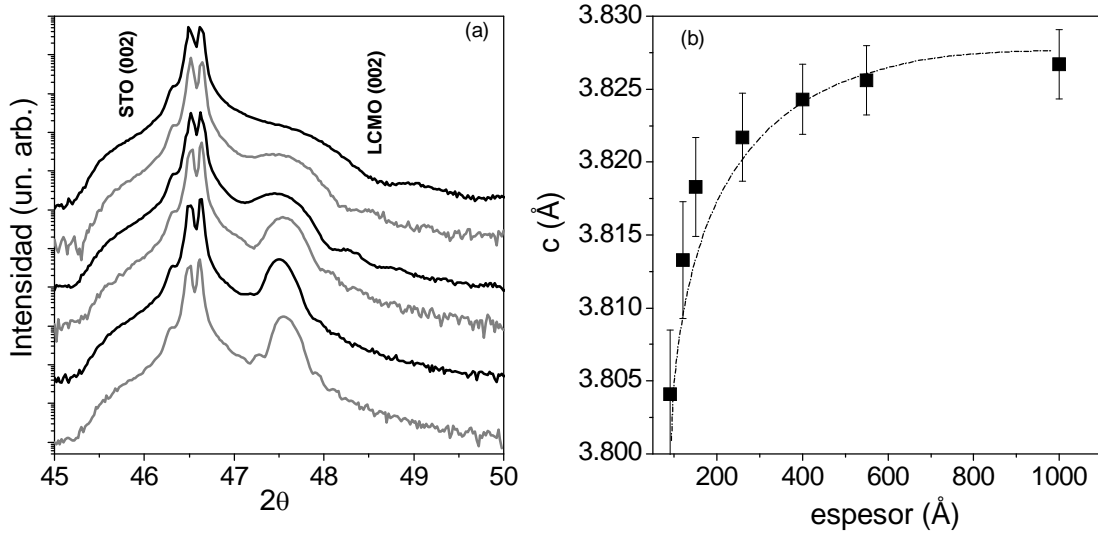


Figura 3.12. (a) Espectros de difracción de ángulo alto para películas de LCMO crecidas sobre STO (001), con espesores: 90, 120, 150, 300, 400 y 600 Å desde abajo hacia arriba. El pico correspondiente a la reflexión (002) del LCMO se estrecha y se mueve a ángulos menores al aumentar el espesor. Los espectros se han desplazado verticalmente para mayor claridad. (b) Evolución del parámetro de red c con el espesor de la película de LCMO crecida sobre STO. La línea punteada sirve de guía.

La estructura del STO es cúbica tipo perovskita, con un parámetro de red $a = 3.905 \text{ \AA}$, isoestructural con el LCMO, por lo que la capa de LCMO sobre STO crecerá en condiciones de epitaxia, ajustando los parámetros de red en el plano, es decir, soportando una elongación de los parámetros de red en el plano (a y b) y una contracción del parámetro de red fuera de plano (c).

Comparando los parámetros de red del sistema se puede obtener el grado de tensión entre película y sustrato en el plano:

$$\varepsilon_x = \frac{a_{STO} - a_{LCMO}}{a_{LCMO}} = 0.009 = 0.9\% \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Se puede calcular, en primera aproximación, el valor del espesor crítico para el LCMO crecido epitaxialmente sobre STO, según el modelo de equilibrio mecánico de Matthews-Blakeslee⁴³⁻⁴⁵, y utilizando las constantes elásticas del LCMO⁴⁶. Este modelo considera la energía elástica del sistema como proporcional al módulo de cizalla, vector de Burgers, coeficiente de Poisson y al espesor crítico, de forma que es posible despejar el espesor crítico para el sistema:

$$t_c = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{xx}} \right)^{-1} \frac{G \cdot b_k}{2\pi(1-\nu)} \left(1 + \ln \frac{t_c}{b_k} \right) \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Conociendo las constantes elásticas del LCMO, C_{11} y C_{22} , es posible conocer C_{44} , y por tanto los valores de G y ν .

Además, la energía elástica para un cristal cúbico se reduce:

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xy}^2) + C_{12} (\varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz} + \varepsilon_{zz} \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xx} \varepsilon_{yy}) \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Por lo que la derivada de la energía elástica será:

$$\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{xx}} = (C_{11} + C_{12}) \varepsilon_{xx} + C_{12} \varepsilon_{zz} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Se obtiene un espesor crítico $t_c \sim 110 \text{ \AA}$. En teoría, a partir de este espesor, la energía elástica acumulada por la película de LCMO es suficientemente grande como para relajar la estructura, recuperando los parámetros de red propios, a costa de introducir defectos en la estructura, tales como dislocaciones, desorden, crecimiento 3D, faltas de apilamiento, etc. Cabe esperar que para un espesor superior al espesor crítico calculado de $t_c \sim 110 \text{ \AA}$, la película de LCMO sobre STO se encuentre relajada, esto significaría que en la medida del parámetro de red fuera del plano veríamos que el LCMO recupera las distancias interatómicas y su parámetro de red debería ser el del material en volumen. Sin embargo se observa que la película con un espesor de 1000 \AA (tabla 3.1) aún mantiene un parámetro de red c considerablemente menor que el propio del volumen lo que permite descartar la tensión epitaxial como fuente de esta variación, y la aparición de deformaciones plásticas permanentes en escalas largas podría explicar este fenómeno en el que la tensión epitaxial permanece para espesores mucho mayores que el espesor crítico^{47,48}.

III.4.2. Propiedades magnéticas y de transporte.

En la figura 3.13 se muestra la caracterización de las propiedades eléctricas de estas películas delgadas de LCMO crecidas sobre STO, con espesor variable desde 30 \AA hasta 1000 \AA , se observa que la película más delgada de 30 \AA es aislante hasta el rango de temperatura en el que podemos medir la resistencia (que aumenta órdenes de magnitud en un pequeño intervalo de temperatura). Las películas de 60 y 90 \AA presentan una transición metal – aislante a una temperatura $T_p \sim 170$ y 185 K

respectivamente, menor que el resto de las películas, con una temperatura de transición de $T_P \sim 200$ K. Sin embargo, la transición metal – aislante para el LCMO en volumen sucede a una temperatura mayor, $T_P \sim 260$ K, que la medida para las películas sobre STO.

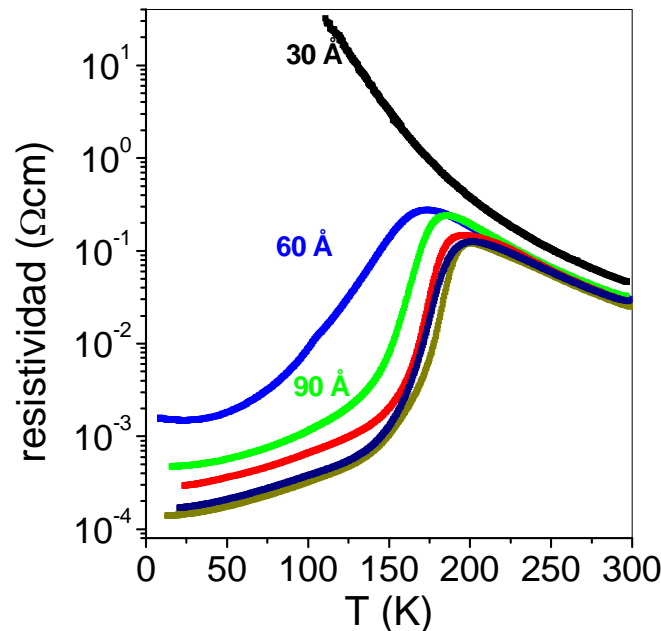


Figure 3.13. Característica de resistencia frente a temperatura para un conjunto de películas delgadas de LCMO sobre STO de diferentes espesores: 30, 60, 90, 120, 150, 300, y 600 Å. La película más delgada es aislante. La temperatura de transición metal aislante varía con el espesor.

De la caracterización magnética se observa que incluso las películas más delgadas son ferromagnéticas, tal y como se muestra en la figura 3.14. Se observa que la imanación de saturación cambia con el espesor, siendo las películas de 30 y 60 Å las que mayor imanación de saturación presentan, alcanzando prácticamente el valor de saturación del material en volumen, $M_S \sim 560$ emu/cm³. El comportamiento magnético, en términos de la magnetización resulta ser especialmente singular, ya que tal y como se ve en la figura 3.14 existe un punto de inflexión en la evolución de M_S con el espesor de las películas. Cabría esperar que a medida que el espesor disminuye, la imanación de saturación estaría afectada por el factor del espesor, lo que conduciría a una disminución de la misma. Se ha propuesto que la disminución de las propiedades magnéticas con el espesor se debe a la presencia de lo que se conoce como “capa muerta” (dead layer)⁴⁹, esto es, la primera capa (formada por unas pocas celdas unidad) crecida encima del sustrato es la más afectada por la tensión epitaxial, por lo que las propiedades del material se ven modificadas. En películas muy delgadas, hay que tener en cuenta la

presencia de esta capa muerta que puede provocar la formación de regiones aislantes y no ferromagnéticas⁵⁰. Sin embargo, en nuestro caso el efecto es el contrario: las películas más delgadas presentan una mayor imanación que las películas de mayor espesor. Este efecto no resulta sorprendente, ya que muchas de las propiedades de las películas delgadas difieren de las del material en volumen⁵¹. Aunque no existe una explicación clara, este aumento de M_S podría relacionarse con un efecto de confinamiento para las películas más delgadas, que se puede entender dentro de la teoría de bandas para el magnetismo de electrones itinerantes^{52,53}. En este escenario, la imanación será proporcional a la densidad de estados en el nivel de Fermi:

$$\vec{M} = \left(\frac{N(E_F)\mu_0\vec{m}^2\vec{H}}{3k_B T} \right) \left(\frac{T}{T_F} \right) = \frac{N(E_F)\mu_0\vec{m}^2\vec{H}}{3k_B T_F} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

El efecto de confinamiento puede dar lugar a un aumento de la densidad de estados y por tanto del momento magnético, como se observa en la figura 3.14.

La evolución de la temperatura de Curie, T_C , con el espesor de las películas, sigue el mismo comportamiento de la temperatura de transición metal-aislante, T_P , aumenta con el espesor hasta un valor máximo y estable en el entorno de 200 K.

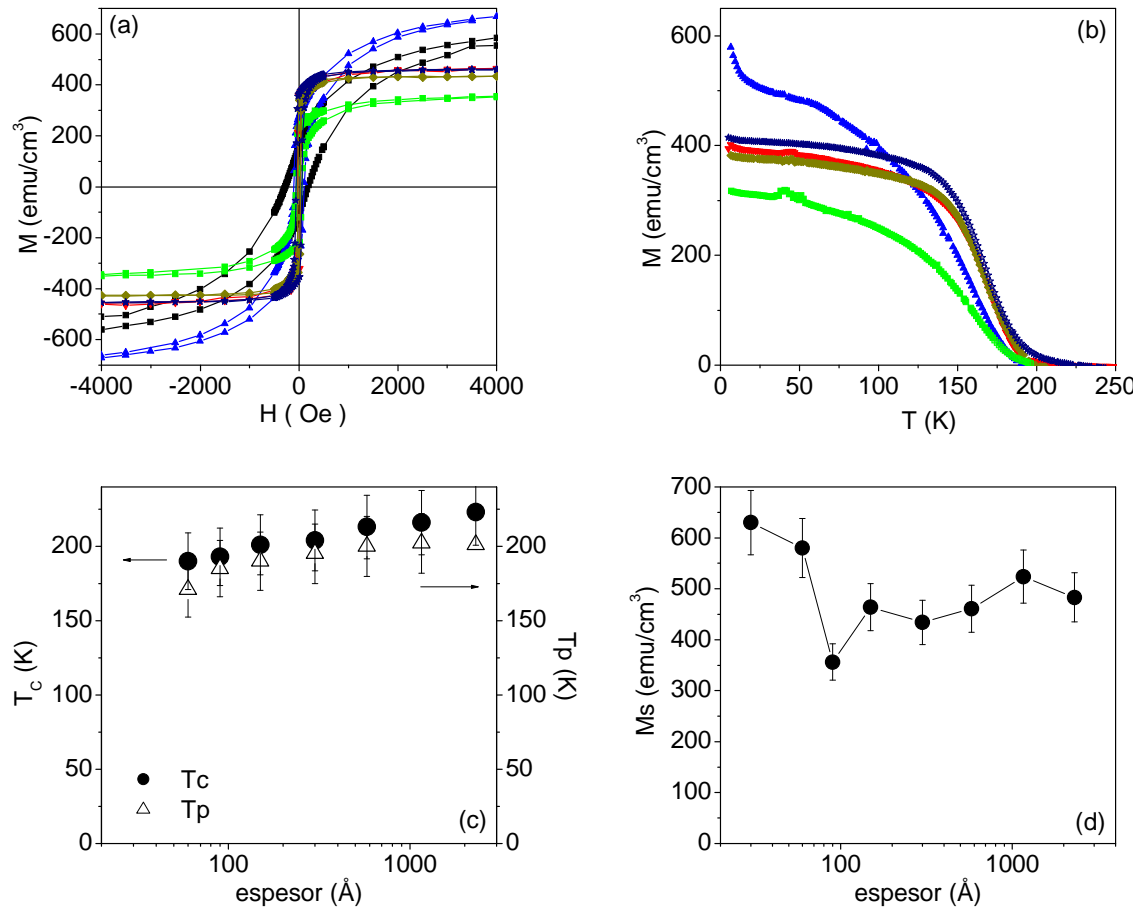


Figura 3.14. Ciclos de histéresis para las películas de LCMO crecidas sobre STO, con espesores: 30, 60, 90, 150, 300 y 600 Å. Imanación frente a temperatura, para la misma serie. Temperatura de Curie (T_c) y Temperatura de transición metal aislante (T_p) frente al espesor de las películas de LCMO, crecidas sobre STO. Evolución de la imanación de saturación con el espesor de las películas de LCMO.

III.4.3. Análisis con EELS.

Una vez conocidas las propiedades macroscópicas, electrónicas y magnéticas, de estas películas, resulta interesante conocer las propiedades electrónicas en escala nanométrica. Para ello se han realizado medidas de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) en escala atómica. Resultará especialmente interesante conocer el estado del ión Mn, y la proporción relativa de iones La y Ca por fórmula. Se sabe que los iones Mn^{+3} y Mn^{+4} difieren en la ocupación del estado d, en el caso del Mn^{+3} tiene 4 electrones d (tres t_{2g} localizados y uno e_g itinerante), mientras que el Mn^{+4} tiene 3 electrones d (tres t_{2g} localizados). Mediante EELS podemos “medir” la ocupación del estado d del Mn. Se conocen como “white lines” a los bordes de absorción L_3 y L_2 del Mn. Estos bordes son característicos de los metales de transición y se deben a las

transiciones electrónicas desde los niveles internos $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ a los estados d libres cercanos al nivel de Fermi⁵⁴⁻⁵⁸. En particular la razón de intensidades entre los bordes L_3 y L_2 ($L_{2,3}$ ratio) aumenta cuando el estado de oxidación del Mn disminuye⁵⁹. De la misma forma, situándonos en los bordes correspondientes del La ($M_{4,5}$) y del Ca ($L_{2,3}$) e integrando sus áreas, podemos conocer la cantidad relativa de estos elementos presentes en la película delgada. En la tabla 3.2 se recogen las características de los elementos que se han analizado en las películas⁶⁰.

| Elemento | Borde | Estado | Energía (eV) |
|----------|------------|----------------------|--------------|
| Mn | L_3, L_2 | $2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ | 640, 651 |
| La | M_5, M_4 | $3d_{3/2}, 3d_{5/2}$ | 832, 849 |
| Ca | L_3, L_2 | $2p_{1/2}, 2p_{3/2}$ | 346, 350 |
| O | K | 1s | 532 |

Tabla 3.2. Descripción de los bordes analizados para el LCMO

En la figura 3.15 se muestra una película delgada de LCMO crecida sobre STO con un espesor de 60 Å. Hemos seleccionado una película lo suficientemente delgada para conocer cómo la tensión epitaxial puede afectar al comportamiento de los elementos presentes de forma microscópica, además debe ser plana y continua, y no presentar defectos interfaciales que pudieran encubrir los resultados obtenidos por EELS.

La figura punteada se corresponde con una región de la película en la que se han tomado medidas de EELS. Se han obtenido espectros correspondientes a los bordes del Mn, La y Ca en sus correspondientes energías. A continuación es necesario corregir estos espectros, eliminando la ganancia de la pantalla CCD en la que se recogen los datos, así como el fondo, muy sensible a las variaciones de espesor de la muestra de sección transversal. Una vez corregidos los espectros se pueden integrar las áreas correspondientes a cada uno de los picos de absorción (white lines) del Mn para así obtener la razón correspondiente. De esta forma se puede conocer la variación local de la valencia, es decir el estado de oxidación, correspondiente al Mn. De la figura 3.16 se observa que la variación de la $L_{2,3}$ en una escala lateral suficientemente larga se encuentra entorno a $L_{2,3} = 2.5 \pm 0.1$, lo que se corresponde con una valencia del $Mn^{+3.3}$. De forma muy localizada se obtienen variaciones superiores, en el entorno de $L_{2,3} = 2.7 \pm 0.1$, que se corresponde con Mn^{+3} y $L_{2,3} = 2.4 \pm 0.1$, que se corresponde con una

valencia en torno a $\text{Mn}^{+3.45}$. Sin embargo estos cambios no resultan significativos, teniendo en cuenta que cuando integramos los espectros en áreas mucho mayores, y en distintas partes de la muestra (y en distintas muestras), la $L_{2,3}$ promedio que se obtiene se corresponde con $L_{2,3} = 2.5 \pm 0.1$, con lo que la valencia promedio del Mn es de +3.3.

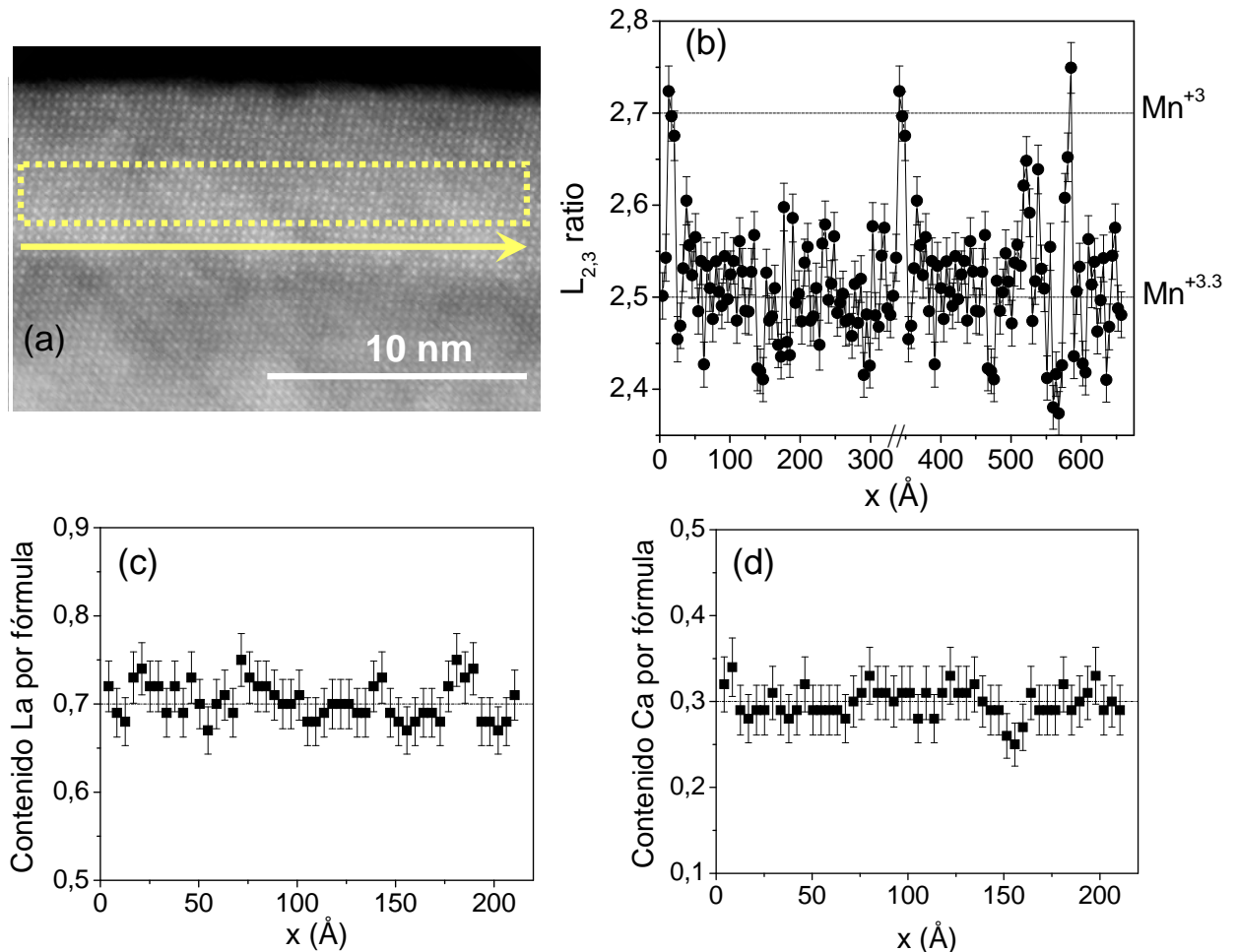


Figure 3.15. Razón $L_{2,3}$ a partir de las “white lines” del Mn para una película de 60 Å de LCMO crecida sobre STO. Una $L_{2,3} = 2.7$ se corresponde con una valencia del Mn de +3, mientras que $L_{2,3} = 2.5$ se corresponde con una valencia del Mn de +3.3. Proporción del contenido de lantano (c) y de calcio (d), para una película de LCMO sobre STO de 60 Å de espesor. Datos obtenidos a partir de EELS.

Las variaciones puntuales en la valencia del Mn podrían deberse a una localización preferente de los átomos de La o Ca cuando se posicionan en la estructura del material, suponiendo que una mayor proporción de átomos de Ca, de menor tamaño que el La podrían acomodarse mejor en la estructura tensionada epitaxialmente. Para examinar esto se han tomado espectros del La y del Ca, y se han integrado las áreas relativas de sus bordes correspondientes, de forma que podemos conocer la proporción de elemento presente por fórmula. En las figuras 3.15 se muestran estas proporciones en un área de la película suficientemente significativa. No se observan zonas en las que

haya una colocación preferente de uno de los elementos frente al otro, si no más bien, el carácter aleatorio que es de esperar.

Por tanto, para estas películas de LCMO crecidas sobre STO podemos decir que son homogéneas en escala atómica, siendo el estado de oxidación del Mn (responsable de las propiedades de este compuesto) el correspondiente con la estequiometría del material, $Mn^{+3.3}$. En buen acuerdo con las medidas de transporte, las medidas de EELS no muestran una evidencia de capas muertas o alteraciones de la valencia del Mn en las primeras capas atómicas.

III.5. Películas de LCMO tensionadas sobre SLAO

Con objeto de estudiar el efecto de la tensión de compresión en el plano, se ha crecido una serie de películas delgadas de LCMO sobre SLAO orientado (001).

II.5.1. Caracterización estructural.

Se han realizado espectros de difracción de rayos x de ángulo alto, para películas con espesores: 370, 180, 120, 90, 80, 65, 45 Å, como se muestra en la figura 3.16. Se vuelve a mostrar la reflexión (002) tanto del sustrato de SLAO (que se encuentra aproximadamente en $2\theta \sim 41.92^\circ$) y de la película de LCMO. Observamos que a medida que el espesor de las películas disminuye (hacia abajo en la figura), el pico correspondiente a la reflexión se ensancha y se mueve hacia ángulos menores. Esto significa que a medida que disminuimos el espesor de la película, su parámetro de red fuera del plano se hace cada vez mayor, o lo que es lo mismo, los parámetros de red en el plano disminuyen para ajustarse a los propios del sustrato y crecer epitaxialmente. De nuevo, conocidas la posición angular y la anchura a mitad de altura del pico correspondiente a la reflexión de cada película, se puede aplicar la fórmula de Scherrer y obtener el espesor de éstas. Aplicando la ley de Bragg, se obtiene el parámetro de red en la dirección de crecimiento, y de esta forma se tiene una medida del grado de epitaxia de estas películas con el sustrato utilizado en el crecimiento. Puesto que en esta ocasión las reflexiones (002) de película y sustrato se encuentran más alejadas que en el caso de utilizar STO como sustrato, el error inducido en el cálculo tanto del espesor como del parámetro c es menor.

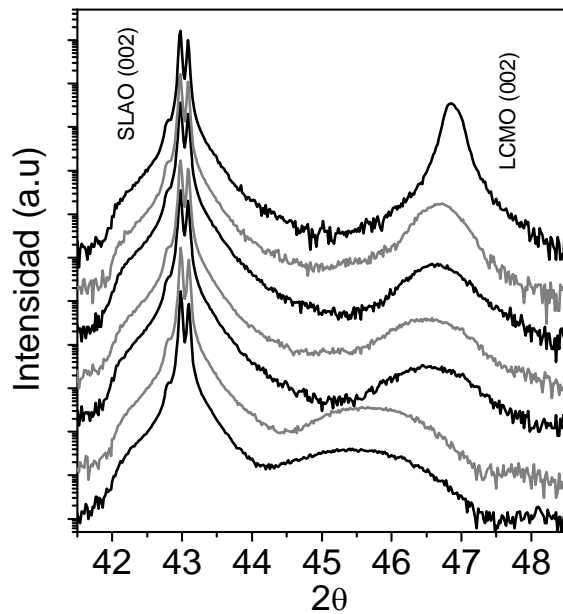


Figura 3.16. Difractogramas de ángulo alto para películas de LCMO crecidas sobre SLAO orientado (001), con espesores: 370, 180, 120, 90, 80, 65, 45 Å, desde arriba hacia abajo. La reflexión (002) del LCMO se ensancha y se mueve a ángulos menores al disminuir el espesor. Los espectros se han desplazado verticalmente por claridad.

En la figura 3.17 se representa la evolución del parámetro de red fuera del plano con el espesor de las películas de LCMO. Se observa que el parámetro de red c , de la dirección de crecimiento, aumenta al disminuir el espesor. Esto supone que la estructura del LCMO acomoda sus parámetros de red en el plano, disminuyéndolos, de forma que para conservar el volumen de la celda unidad, el parámetro de red fuera de plano aumenta, siendo este un claro indicio de crecimiento en condiciones de epitaxia. Para las películas de mayor espesor la estructura no recupera los valores del material en volumen, aunque en este caso son muy próximos, lo que indicaría que cuando se utiliza el SLAO como substrato la estructura crea defectos que favorecen la relajación de los parámetros de red. Sin embargo, el espesor crítico experimental difiere del calculado teóricamente, ya que a partir de espesores del orden de 70 Å las muestras no empiezan a relajarse de forma notable. Esto, como se verá más adelante, se debe a que la relajación de la tensión epitaxial no ocurre mediante la creación de dislocaciones, como en el modelo Matthews-Blakeslee⁴³⁻⁴⁵, si no a un cambio a un modo de crecimiento tridimensional para este rango de espesores.

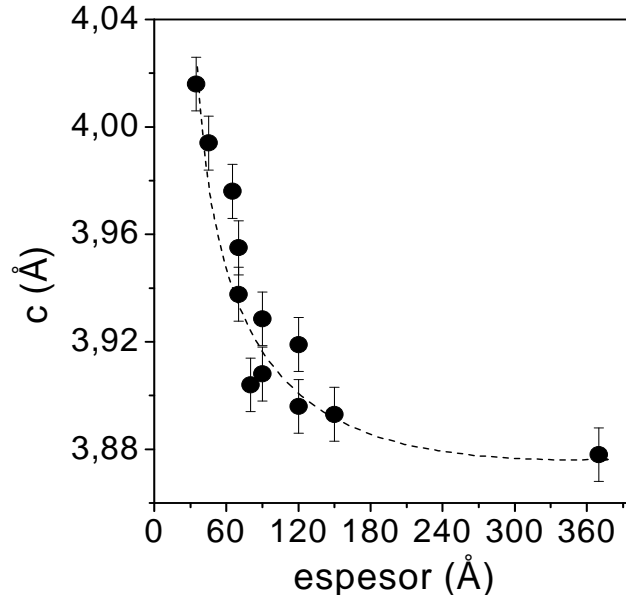


Figura 3.17. Variación del parámetro de red c , fuera del plano, con el espesor para distintas películas de LCMO sobre SLAO. La línea punteada sirve de guía.

La estructura del SLAO es ortorrómbica, siendo el parámetro de red en el plano $a = 3.755 \text{ \AA}$, por lo que el crecimiento de la capa de LCMO sobre SLAO soportará una tensión de compresión en el plano, que dará lugar a una elongación del parámetro de red c .

Comparando los parámetros de red, podemos obtener el grado de tensión entre película y substrato: $\varepsilon_x = \frac{a_{SLAO} - a_{LCMO}}{a_{LCMO}} = -0.031 = -3.1\%$.

Utilizando de nuevo el modelo de Matthews-Blakeslee⁴³⁻⁴⁵ aproximamos el valor crítico para las películas de LCMO sobre SLAO a un valor $t_c \sim 20 - 25 \text{ \AA}$. A partir de este espesor, la energía elástica acumulada por la película de LCMO es suficientemente grande como para relajar la estructura, recuperando los parámetros de red propios, a costa de introducir defectos, tales como dislocaciones, desorden, etc.

Se ha caracterizado la estructura de las películas mediante STEM, y se observa como se produce el crecimiento en condiciones de alto grado de tensión de compresión. Existen tres modos básicos en el crecimiento de películas, y que se produzca uno u otro depende de factores como la morfología final de la película, el grado de desacoplo de los parámetros de red entre película y substrato, etc. Estos modos de crecimiento son: 1) bidimensional, es el crecimiento capa a capa (Frank-van de Merwe), 2) tridimensional, o por nucleación de islas (Volmer-Weber) y 3) mixto: bidimensional hasta que la película alcanza un espesor crítico a partir del cual se forma la nucleación de islas

(Stranski-Krastanov)⁶¹. Mientras que el sistema de crecimiento bidimensional sucede para sistemas con un desacoplo entre parámetros de red pequeños, en el caso del crecimiento tridimensional, entre película y sustrato suele haber un alto grado de desacoplo. Sin embargo, en el caso intermedio, el crecimiento en los primeros estadios se produce capa a capa, produciéndose una deformación elástica de la estructura cristalina para acomodar el desajuste de la red. Para espesores superiores a un cierto valor crítico la tensión se relaja y el crecimiento continúa mediante la nucleación de islas.

En el caso del sistema LCMO / SLAO, la diferencia de parámetros de red propicia el crecimiento tipo Stranski-Krastanov, en el que inicialmente crece una “capa de mojado” (wetting layer) bidimensional, hasta que el sistema acumula energía en exceso y crecen islas por encima de esta capa inicial, como se muestra en las fotografías de la figura 3.18.

El espesor crítico a partir del cual el crecimiento pasa de ser bidimensional a ser un crecimiento por islas se encuentra en $t_c \sim 70 \text{ \AA}$, teniendo en cuenta que para la película de 65 \AA el crecimiento, aunque bidimensional, comienza a mostrar trazas de cierto desorden, como veremos más adelante.

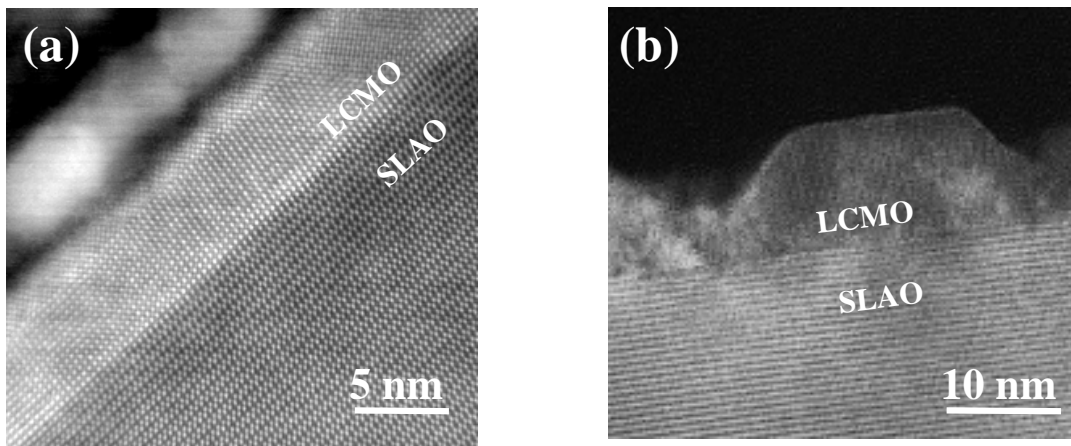


Figura 3.18. Fotografías de STEM con la técnica de Contraste Z. (a) Película de LCMO crecida sobre SLAO, con un espesor de 65 \AA mostrando un crecimiento bidimensional. (b) Película de LCMO crecida sobre SLAO, de un espesor de 90 \AA en la que se observa un crecimiento tridimensional por islas.

Para este tipo de crecimiento, una vez que se crecen las islas, y se continúa la deposición de material, se “rellenan” los huecos entre las islas, quedando una superficie lisa, tal y como se muestra en la figura 3.19. Sin embargo, existe una interfase entre las islas y las capas crecidas posteriormente situada en el área punteada de la fotografía, con un alto grado de desorden. Resulta por tanto muy importante caracterizar las

propiedades de las películas crecidas sobre SLAO para espesores tales que la película sea bidimensional y no presente defectos que pudieran enmascarar los propios de la tensión epitaxial.

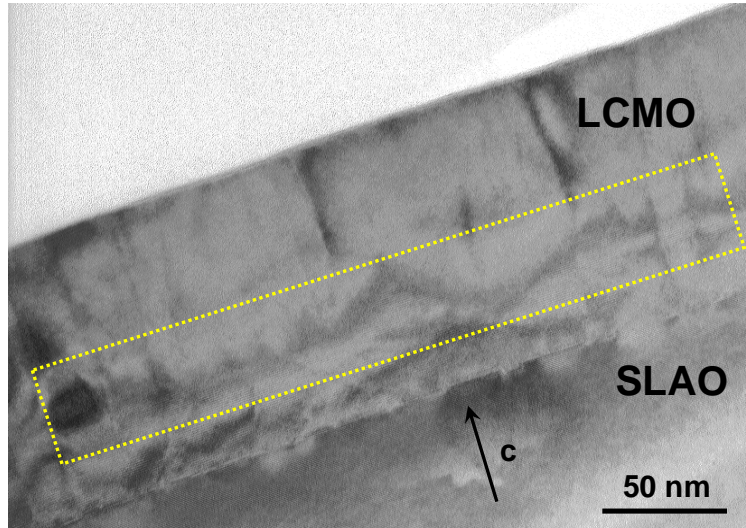


Figura 3.19. Fotografía de TEM para una película de LCMO sobre SLAO, con un espesor de 1000 Å. El área punteada muestra la interfase entre las islas tridimensionales y las capas que rellenan el espesor total.

Del refinamiento de los difractogramas de rayos x de ángulo bajo utilizando el SUPREX 9.0, se obtiene que para este tipo de películas, y a partir de un espesor de 80 Å existe una amortiguación en la amplitud de las oscilaciones de espesor finito a ángulos pequeños, denotando una peor calidad superficial de estas películas. En la figura 3.20 (a) se muestra una película de 220 Å de espesor, crecida sobre SLAO. Del refinamiento se ha obtenido una rugosidad equivalente a 8 celdas unidad ($\sigma \sim 26$ Å). Además, de la curva de basculamiento se obtiene un valor de la altura a mitad de anchura mucho mayor, el doble, que en el caso de las películas crecidas sobre STO (figura 3.10 (b)). Esto demuestra que, a partir de un cierto espesor crítico, las películas pueden presentar zonas con distintas orientaciones cristalinas. Estas zonas estarían además situadas en la región de mayor desorden, representada en el área punteada de la figura 3.19.

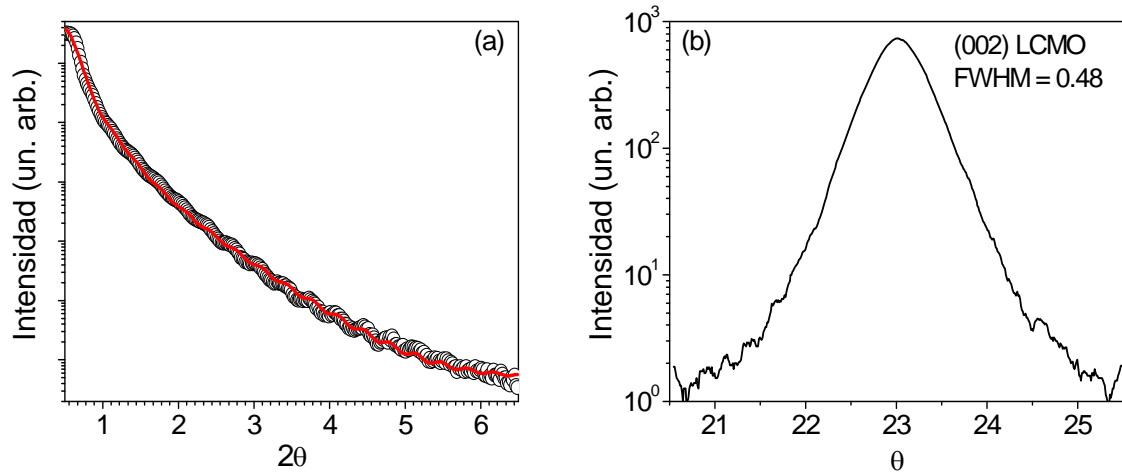


Figura 3.20. (a) Difractograma de ángulo bajo para una película de LCMO crecida sobre SLAO, con un espesor de 220 Å. Los símbolos muestran la medida experimental y la línea es el mejor ajuste con el programa SUPREX 9.0. (b) Curva de basculamiento alrededor de la reflexión (002) del LCMO para una película delgada de LCMO sobre SLAO.

II.5.2. Propiedades magnéticas y de transporte.

De la caracterización eléctrica de estas películas, mediante las curvas de resistencia frente a temperatura, se observa que las películas más delgadas, de 45 Å, son aislantes para el rango de temperaturas en el que podemos medir la resistencia. Sin embargo, a partir de 65 Å la temperatura de transición metal-aislante es mayor, $T_P > 220$ K, como se observa en la figura 3.21. La temperatura de transición metal-aislante depende suavemente del espesor para las películas crecidas sobre el SLAO.

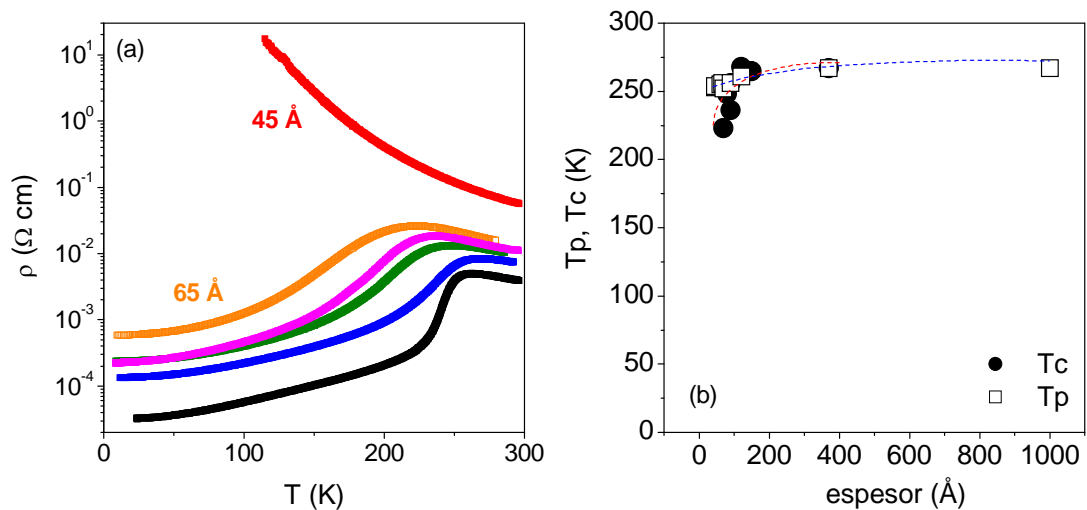


Figura 3.21. (a) Curvas de resistencia frente a temperatura para una serie de películas de LCMO crecidas sobre SLAO con espesores 45, 65, 80, 120, 150, 180 y 370 Å. (b) Evolución de la temperatura de transición metal-aislante (T_P) y de la temperatura de Curie (T_C) con el espesor de las películas.

De las medidas magnéticas, figura 3.22, podemos observar que las películas con espesores tan delgadas como 25 Å son ferromagnéticas, mostrando una imanación de saturación de $M_S \sim 80 \text{ emu/cm}^3$. Se observa que a medida que se aumenta el espesor de las películas, la imanación de saturación aumenta. Este comportamiento lo observamos para los ciclos de histéresis medidos tanto a 50 K como a 5 K. Para las películas de mayor espesor, como es el caso de 1000 Å, que alcanza una imanación de saturación próxima al valor de volumen, $M_S \sim 570 \text{ emu/cm}^3$, como se observa de las curvas de imanación con la temperatura, y en buen acuerdo con los ciclos de histéresis a $T = 5 \text{ K}$.

De la evolución de la temperatura de Curie, T_C , con el espesor de las películas se observa que incluso las películas más delgadas muestran un valor próximo al del material en volumen, y que prácticamente se mantiene constante, incluso para las películas más delgadas.

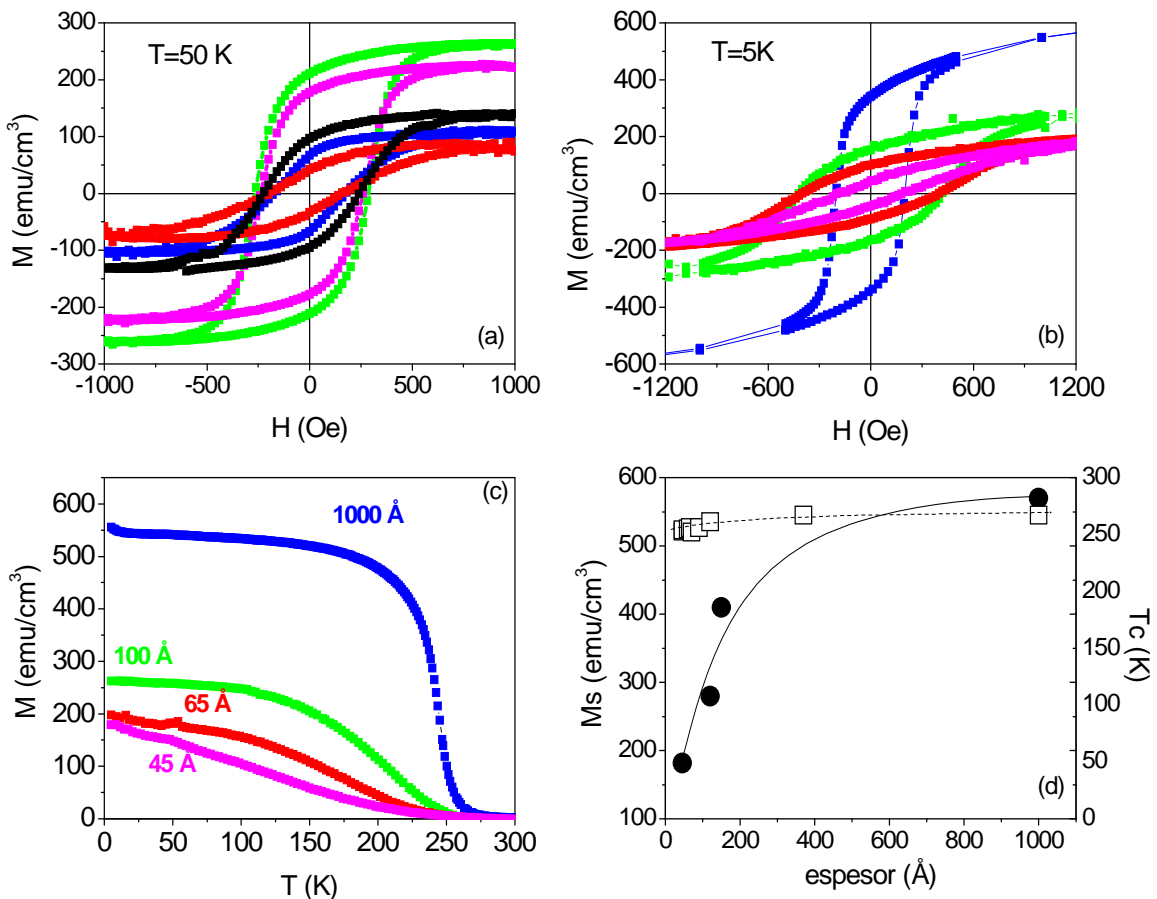


Figura 3.22. Ciclos de histéresis a 50 K de las películas de LCMO sobre SLAO de espesores 25, 45, 65, 70, 100 Å (de menor imanación de saturación a mayor). Ciclos de histéresis a 5 K de las películas de espesor 45, 65, 80 y 1000 Å (de menor imanación de saturación a mayor). Curvas de imanación con la temperatura para las películas de espesor 45, 65, 100 y 1000 Å. Evolución de la imanación de saturación (círculos sólidos) y de la Temperatura de Curie (cuadrados abiertos) con el espesor de las películas.

II.5.3. Análisis mediante EELS.

Resulta especialmente interesante caracterizar microscópicamente las películas más delgadas, que son aquellas que sufren un mayor grado de tensión epitaxial. Se analiza mediante EELS las películas de LCMO sobre SLAO con espesores de 65 y 45 Å.

En la figura 3.23 (a) se observa una fotografía de STEM con la técnica de Contraste Z, para la muestra de LCMO con un espesor de 65 Å. Hay que resaltar la existencia de dos regiones, con diferente contraste coexistiendo en zonas muy próximas de la misma película, que se han denotado ① y ②. Mientras que la región ② muestra una estructura cúbica, propia del material, la región ① muestra un doblado en la celda unidad de la estructura. Se puede observar mayor detalle de estas regiones cúbicas normales y las regiones con un doblado en la celda unidad en las ampliaciones que se muestran en la figura 3.23 (b) y (c), en las que se simbolizan los planos atómicos y la celda unidad correspondiente a cada una de estas zonas. Este tipo de doblado de la celda unidad o “superestructura” se debe a un efecto de ordenamiento de vacantes de oxígeno⁶². En caso de que el sistema produjera, y ordenara, vacantes de oxígeno sería necesario mantener la neutralidad del compuesto, esto podría afectar al sistema de dos formas distintas. Por una parte un defecto en cargas negativas se podría ver neutralizado por un defecto de cargas positivas, por lo que en zonas donde existiese una ordenación preferente de las vacantes de oxígeno podría existir a su vez un exceso de cationes Ca^{+2} frente a los cationes La^{+3} , lo que conduciría a una segregación química preferente de los elementos del compuesto. Otra posibilidad sería la de crear un exceso de Mn^{+3} frente al Mn^{+4} , reduciendo localmente la valencia del Mn consiguiendo así que el compuesto sea neutro.

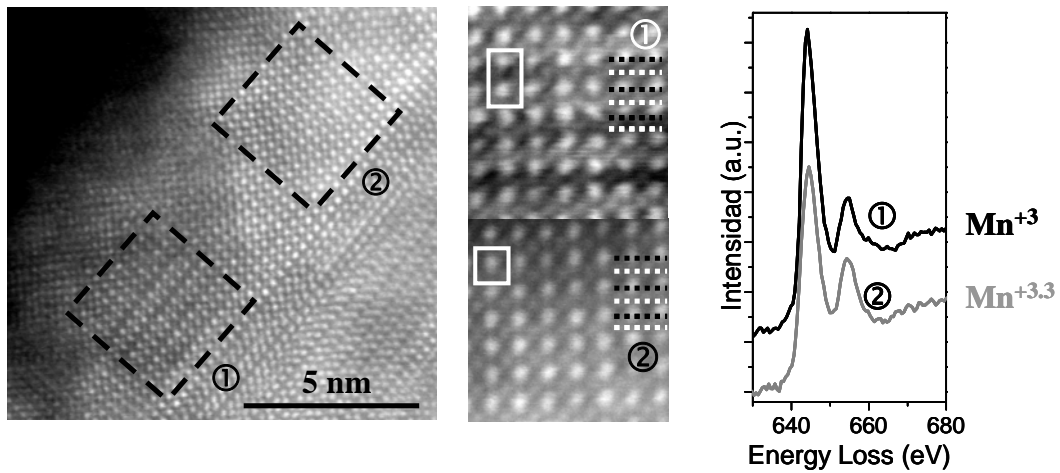


Figura 3.23. (a) Fotografía de STEM con la técnica de Contraste Z, de una película de LCMO sobre SLAO, de un espesor de 65 Å, donde se muestran dos zonas distintas: una muestra un doblado de la celda unidad que denominamos ① y otra que muestra la celda unidad simple ②. Fotografías ampliadas de ambas zonas, mostrando la celda unidad correspondiente y la alternancia de los planos atómicos de la zona superestructurada (b) y normal (c). (d) Espectro de EEL en el borde L del Mn para cada una de las dos zonas, mostrando diferente estado de oxidación del Mn.

Realizamos EELS en cada una de estas zonas, promediando en áreas suficientemente grandes. Si nos situamos en el borde correspondiente a las transiciones L del Mn en cada una de estas zonas con distinto patrón estructural y se obtienen valores distintos de la $L_{2,3}$. En la figura 3.24 se muestran los espectros correspondientes a las zonas denominadas como ① y ②. En la primera, donde se observa la celda unidad “superestructurada” la razón $L_{2,3}$ es mucho mayor de lo que se correspondería con el valor nominal esperable. Se obtiene un valor promedio de $L_{2,3} = 2.69 \pm 0.02$, que se corresponde con una valencia del Mn de +3. Sin embargo cuando nos situamos en las zonas de la película donde la estructura de la celda unidad es cúbica simple, y promediamos en áreas grandes la razón $L_{2,3}$ que se obtiene se corresponde con un valor $L_{2,3} = 2.50 \pm 0.02$, que se corresponde con un estado de oxidación del Mn de +3.3 propio del compuesto. En promedio, la razón $L_{2,3}$ se sitúa en $L_{2,3} = 2.60 \pm 0.02$, lo que significa que el estado de oxidación, de forma global, es algo menor que el correspondiente +3.3.

Cuando realizamos un espectro en el borde L del Mn y del Ca y en el borde M del La, en una región de la película, como en la figura 3.24 se observa que en áreas laterales extensas de la película existe una oscilación de la razón $L_{2,3}$ del Mn. Al relacionarse la $L_{2,3}$ con el estado de oxidación, significa que existen zonas de la película en las que el estado de oxidación del Mn se corresponde con el propio de la estequiometría del compuesto, esto es, $Mn^{+3.3}$, mientras que existen regiones en las que

el estado de oxidación del Mn está deprimido a Mn^{+3} . Además es posible determinar cualitativamente el tamaño de estas regiones en las que coexisten los dos estados de oxidación del Mn, siendo de aproximadamente 4 nm. Esta oscilación en la valencia del Mn podría ir acompañada de un ordenamiento La/Ca como resultado del acomodo de la tensión epitaxial. Sin embargo, cuando se cuantifica la cantidad de Ca y La por fórmula en regiones laterales significativas, observamos que la fluctuación en el contenido por fórmula oscila al azar, como cabría esperar para este compuesto. Por tanto, la variación del estado de oxidación del Mn no se puede atribuir a que se establezca un determinado patrón entre La/Ca, sin embargo, la creación de vacantes de oxígeno, que como hemos visto provoca un modelo superestructurado, conduciría a la disminución de la valencia del Mn, para mantener la neutralidad de carga por encima de la escala nanométrica. La generación de vacantes de oxígeno da cuenta del mecanismo con el que el sistema relaja la tensión epitaxial inducida por el sustrato.

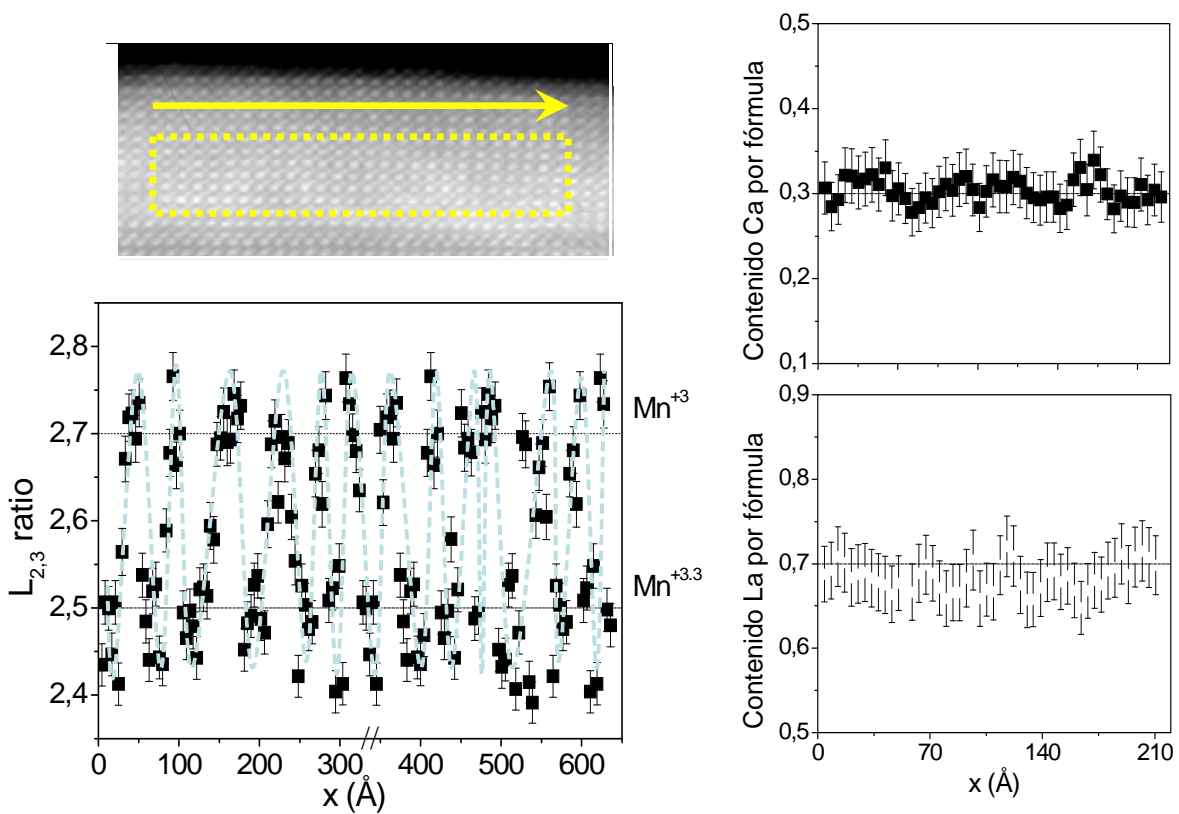


Figura 3.24. Fotografía de Contraste Z de la película de 65 Å de LCMO sobre SLAO, mostrando el área punteada en la que se ha realizado EELS. Razón $L_{2,3}$ del Mn para esta zona punteada, la valencia del Mn oscila de Mn^{+3} a $Mn^{+3.3}$, la línea de puntos sirve de guía para el ojo. Contenido de Ca por fórmula en un área representativa. Contenido de La por fórmula en un área representativa.

Por tanto, en la película coexisten regiones en las que la concentración de huecos, Mn^{+4} , es menor, y según el diagrama de fases³⁴ podría resultar en regiones en

las que los momentos del Mn se alineen de forma antiferromagnética. La coexistencia de regiones nanométricas en las que la valencia del Mn se encuentra reducida y otras en las que el Mn tiene la estequiometría del compuesto, sin que pueda atribuirse a cambios puramente químicos asociados con el Ca o el La, significaría que estas regiones tienen distinta densidad electrónica, pero además que están cargadas.

Se han realizado medidas de EELS en una película aún más delgada, de 45 Å, bidimensional y libre de defectos, de LCMO crecida sobre SLAO.

En la figura 3.25 se muestra una fotografía de Contraste Z de la película de 45 Å de LCMO crecida sobre SLAO, perfectamente bidimensional, con una interfase abrupta y mostrando una muy buena planitud superficial. Es posible distinguir que el crecimiento se realiza átomo sobre átomo. Por tanto, la calidad estructural de esta muestra nos permite aseverar que los resultados obtenidos por EELS son debidos a las características de la película y no a la posible existencia de defectos en la misma.

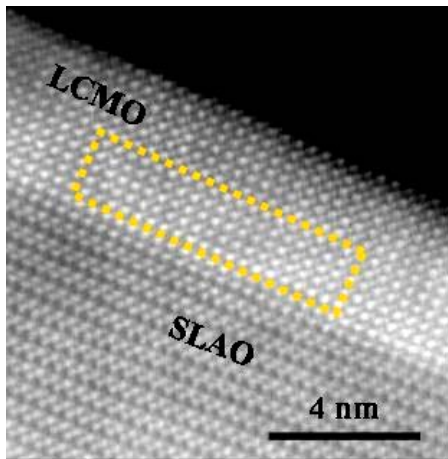


Figura 3.25. Fotografía de Contraste Z de una película de 45 Å de LCMO crecida sobre SLAO, mostrando el área en la que se ha realizado EELS. La película es bidimensional y libre de defectos, mostrando crecimiento átomo a átomo.

En la figura 3.26 se muestran los espectros correspondientes al área marcado de la película de 45 Å, en los que se obtiene el estado de oxidación del Mn, que transita entre $+3.0 \pm 0.1$ y $+3.6 \pm 0.1$. En promedio, la valencia del Mn para la película de 45 Å es de $Mn +3.3 \pm 0.1$. Se muestra el análisis del contenido de oxígeno, mediante la resolución del borde K del O, y se observa que la concentración es homogénea, dentro de las barras de error. De forma análoga se analizan los contenidos de La y Ca, y se observa la modulación aleatoria que se prevee para este compuesto, lo que nos permite concluir que no existe un ordenamiento preferente de La/Ca, que provoque una modulación química para explicar el diferente estado electrónico del Mn. Sin embargo, se observa que no existe una segregación de fases química, por lo que la variación del estado de oxidación del Mn se debe a que la ocupación de la banda 3d oscila, de forma lateral, con lo que los clusters, con tamaño nanométrico de ≈ 3 nm, se deben a un

distinto nivel de dopado. Estos clusters son electrónicos y no correlacionan con cambios químicos de la muestra. De acuerdo con el diagrama de fases del LCMO estos clusters desplazarían los momentos locales del Mn a un nivel de dopado menor, que se corresponde con una fase antiferromagnética.

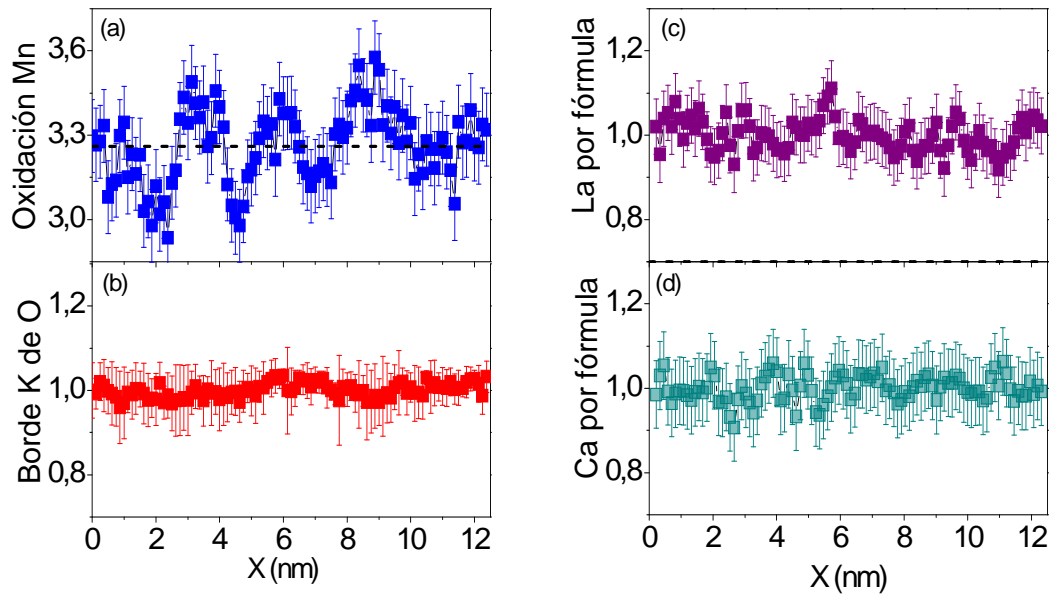


Figura 3.26. (a) Variación espacial de la valencia del Mn para la película de 45 Å. (b) Variación de la integración del borde K del O para el mismo área de la película de 45 Å. (c) Contenido de La por fórmula, y (d) contenido de Ca por fórmula.

Esta película delgada mostraba un carácter aislante cuando mediamos la curva de resistencia frente a temperatura, para el límite superior de resistencia que se ha podido medir, (ver figura 3.21). Para comprobar el carácter antiferromagnético de las regiones nanométricas que coexisten con las zonas ferromagnéticas de la misma, realizamos medidas de magnetotransporte. En esta ocasión se representa en la figura 3.27 la resistividad de la muestra frente al inverso del campo aplicado, para dos campos magnéticos distintos, de 9 y 16 Teslas. En presencia de campo magnético la película presenta un carácter aislante para todo el rango de temperaturas. Sin embargo, para el campo más alto, de 16 Teslas, la resistividad disminuye y se observa la presencia de un “hombro” que se corresponde con una temperatura de aproximadamente 250 K, y que podría tratarse de la transición metal-aislante, ya que la temperatura de Curie de esta película se encuentra precisamente en 253 K. Medidas de magnetorresistencia a una temperatura dada, muestran una disminución de la resistencia con el campo magnético aplicado. Incluso a temperatura ambiente es posible medir un valor de magnetorresistencia de aproximadamente el 30%, siendo mucho mayor por debajo de la

temperatura de transición metal-aislante (para $T = 175$ K, medimos $MR = 99\%$). Este comportamiento sugiere la presencia de dos fases, una aislante y probablemente antiferromagnética y otra metálica. La aplicación de un campo externo favorece la conducción por ordenamiento de dominios para definir un cluster de percolación, o bien, podría darse el caso de que regiones antiferromagnéticas se convirtieran a ferromagnéticas por la aplicación del campo magnético.

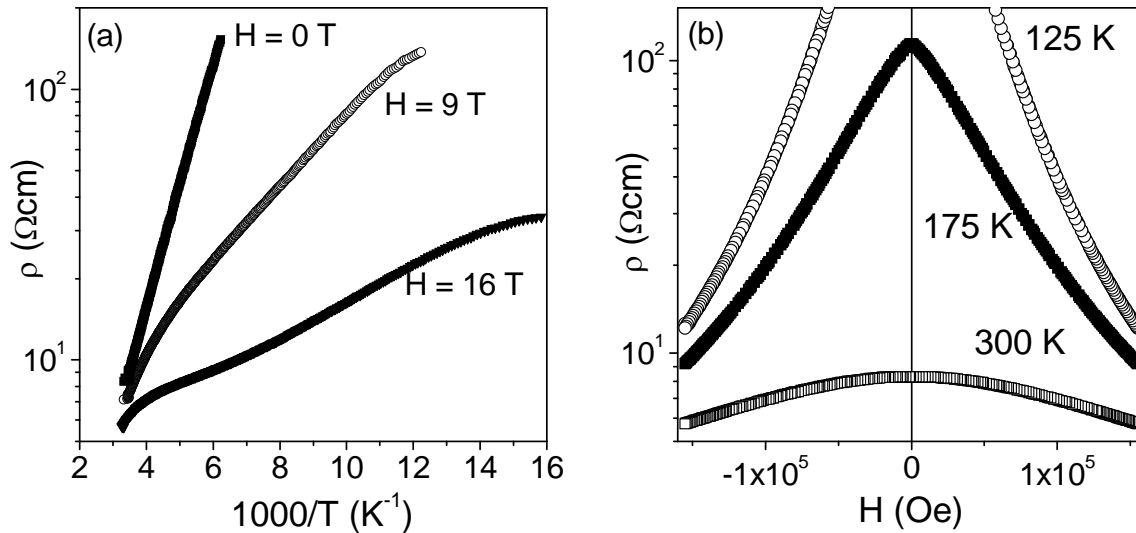


Figura 3.27. Medidas de magnetotransporte. Curvas de resistencia frente a temperatura para distintos campos magnéticos aplicados. La escala se ha elegido para mostrar con claridad el cambio de pendiente entorno a 250 K para $H = 16$ T. Resistividad frente al campo magnético para distintas temperaturas, mostrando valores altos de magnetorresistencia.

Para la película de 65 Å se han realizado medidas de resistencia frente a temperatura a campos magnéticos crecientes, desde 0 a 16 Teslas y se observa el comportamiento habitual para las películas gruesas: una disminución tanto de la resistencia para todo el rango de temperaturas, así como un aumento de la temperatura de transición metal-aislante al aumentar el campo magnético externo. Además es posible realizar un diagrama que muestre las condiciones de temperatura y campo magnético para las cuales la muestra será metálica y ferromagnética o aislante y antiferromagnética, como es el caso de la gráfica de la figura 3.28 (b), donde la línea muestra la frontera entre los dos posibles estados.

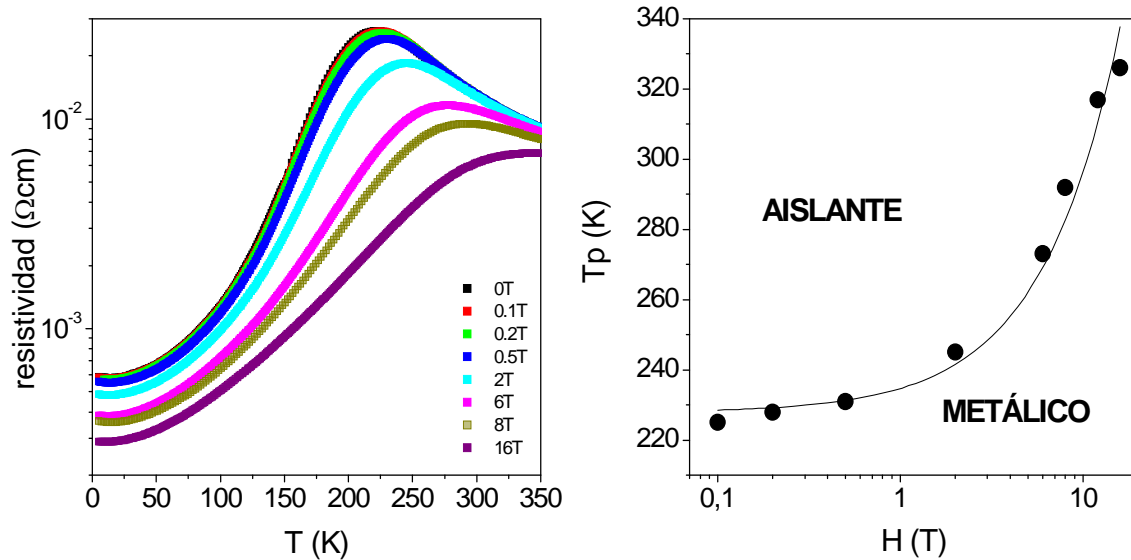


Figura 3.28. Curvas de resistencia frente a temperatura de la película de 65 Å de LCMO sobre SLAO, medidas a varios campos. Evolución de la temperatura de transición metal-aislante con el campo magnético aplicado, la línea muestra la frontera en la transición metal-aislante.

Sin embargo, con el fin de obtener una comprobación última de la existencia de fases ferromagnéticas y antiferromagnéticas se han realizado medidas de exchange bias (EB). Es posible observar el acoplamiento interfacial entre dominios ferromagnéticos y antiferromagnéticos, debidos a la anisotropía en el canje, enfriando en presencia de un campo magnético, en una región tal que el sistema se encuentre por encima de la temperatura de Néel y por debajo de la temperatura de Curie. El ciclo de histéresis del sistema AFM-FM a $T < T_N$ tras el enfriamiento en campo se desplaza a lo largo del eje del campo, generalmente en la dirección opuesta (negativa) al campo aplicado durante el enfriamiento, es decir, el valor absoluto del campo coercitivo para las ramas en las que el campo disminuye y aumenta es distinto. Este desplazamiento del ciclo de histéresis es lo que se conoce como Exchange Bias⁶⁴. El ciclo de histéresis presentará además un aumento del campo coercitivo tras el enfriamiento con campo. Ambos efectos desaparecen para la temperatura de Néel del AFM, con lo que se confirmaría que la anisotropía está causada por la presencia de dominios AFM. En la figura 3.29 se muestran los ciclos de histéresis en ZFC y FC (con el campo en el plano de las capas), medidos a 5 K, para la película con un espesor de 65 Å, donde se observa un desplazamiento significativo a lo largo del eje del campo magnético aplicado (exchange bias), junto con un aumento del campo coercitivo, también característico del EB y que no se observó para las películas crecidas sobre sustratos de STO. Este resultado indica que de hecho existen regiones antiferromagnéticas, y que hay un acoplamiento del momento magnético en las interfases de los clusters. Es pues una evidencia clara de la

coexistencia de ferromagnetismo y antiferromagnetismo en la misma película, de la que hay que resaltar que es estructural y químicamente homogénea.

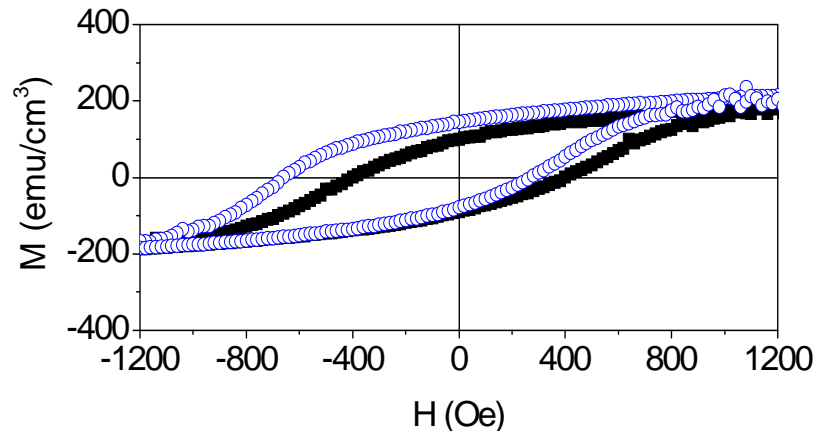


Figura 3.29. Ciclos de histéresis a ZFC (símbolos cerrados) y FC (símbolos abiertos) a 5 K, para la películas de 65 Å. Obsérvese el desplazamiento del ciclo y el aumento del campo coercitivo.

Por tanto las películas de LCMO crecidas sobre SLAO, en espesores lo suficientemente delgadas como para mantener aún la bidimensionalidad, coexisten regiones ferromagnéticas (metálicas) con regiones antiferromagnéticas (aislantes). El origen de este comportamiento se debería a la separación de fases electrónica, de tamaño nanométrico, mediada por la tensión epitaxial que provoca la distinta ocupación de los niveles d del Mn en estas regiones.

III.6. Conclusiones

En este capítulo, además de describir el crecimiento y la caracterización de películas delgadas de manganita (LCMO), se ha evaluado el efecto de la tensión epitaxial en la separación de fases en estos materiales. Tanto las características estructurales como las propiedades físicas están mediadas por el tipo de desajuste en el sistema película-substrato en condiciones de epitaxia, como se desprende del crecimiento de películas tanto tensionadas como relajadas de LCMO sobre substratos de STO, SLAO, LAO y MGO y NGO. Se ha observado que el comportamiento es distinto bajo condiciones de tensión epitaxial de tracción o de compresión, así como del grado de relajación de las películas. Se ha investigado más profundamente el caso del STO, con tensión de tracción y del SLAO con tensión de tracción.

Las películas de LCMO sobre STO presentan un crecimiento bidimensional y coherente, con interfases abruptas y bajo nivel de rugosidad y mosaicidad. Las películas más delgadas tienen una imanación propia del material en volumen, es decir, no se observan capas magnéticamente muertas, si bien las capas con un espesor menor de 40 Å son aislantes, desde el punto de vista del transporte, lo que sugiere algún tipo de cambio químico en la interfase, que no afecta al momento magnético.

Para las películas de LCMO con tensión de compresión en el plano el crecimiento es de tipo Stranski-Krastanov, por lo que las películas más gruesas son más rugosas y desordenadas. La temperatura de transición metal-aislante y la temperatura de Curie dependen suavemente del espesor. Se observa una disminución de la imanación de saturación, para espesores pequeños, que demuestra la presencia de fases no ferromagnéticas. Para espesores próximos al espesor crítico (en torno a 70 Å), se observan regiones “superestructuradas” coexistiendo con zonas cúbicas normales. Mientras las regiones cúbicas presentan un estado de oxidación del Mn de +3.3, las zonas superestructuradas tienen una deficiencia en huecos, con un estado de oxidación del Mn menor (Mn^{+3}), probablemente como consecuencia de la creación y ordenamiento de vacantes de oxígeno como parte del mecanismo que libera la tensión epitaxial. En el caso de películas muy delgadas, perfectamente bidimensionales, se observa una modulación del estado de oxidación del Mn, variable entre +3.6 y +3, que no podemos atribuir ni a un ordenamiento preferente del ión Ca frente al La, ni a una deficiencia de oxígeno. En las películas muy delgadas de LCMO crecidas en condiciones de tensión compresiva en el plano hemos encontrado que existe una

separación de fases electrónica, en regiones de un tamaño de 2-3 nm. Además hemos determinado que la naturaleza de estas distintas fases es por una parte ferromagnética y metálica y por otra antiferromagnética y aislante en vista del desplazamiento de los ciclos de histéresis medidos en experimentos de *exchange bias*.

Por tanto, mediante las condiciones de tensión epitaxial podemos “modular” la existencia de dos regiones de carácter antagónico en las películas delgadas: la tensión de compresión favorece la separación de fases electrónica.

III.7. Referencias

- [1] G. Jonker y J. H. van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [2] J. H. van Santen y G. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [3] J. Volger, *Physica* **20**, 49 (1954).
- [4] E. Wollan, K. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [5] P. Schiffer, A. Ramirez, W. Bao y S. -W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- [6] G. Jonker, *Physica* **22**, 707 (1956).
- [7] C. Zener, *Phys. Rev.* **2**, 403 (1951).
- [8] A. Morrish, B. Evans, J. Eaton, L. Leung, *Can. J. Phys.* **47**, 2691 (1969).
- [9] L. Leung, A. Morrish, C. Searle, *Can. J. Phys.* **47**, 2697 (1969).
- [10] C. Searle, S. Wang, *Can. J. Phys.* **47**, 2703 (1969).
- [11] M. Oretzki y P. Gaunt, *Can. J. Phys.* **48**, 346 (1970).
- [12] J. Tanaka, M. Uehara, S. Tamura, M. Tsukioka, S. Ehara, *J. Phys. Soc. Jpn* **51**, 1236 (1982).
- [13] E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005).
- [14] Y. Tokura y N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000).
- [15] P. G. De Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [16] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [17] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932 (1998) ; Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota, Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 582 (1998).
- [18] A. J. Millis, P. B. Littlewood, B. I. Shraiman, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144 (1995).
- [19] E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
- [20] S. Yunoki, J. Hu, A. L. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 845 (1998).
- [21] E. Dagotto, S. Yunoki, A. L. Malvezzi, A. Moreo, J. Hu, S. Capponi, D. Poilblanc, N. Furukawa, *Phys. Rev. B* **58**, 6414 (1998).
- [22] S. Tunoki, A. Moreo, *Phys. Rev. B* **58**, 6414 (1998).
- [23] M. Hennen, F. Moussa, G. Biotteau, J. Rodríguez-Carvajal, L. Pinsard, A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1957 (1998).
- [24] G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, *Phys. Rev. B* **57**, 1024 (1998).

- [25] J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, Q. Huang, A. Santoro, J-L. Peng, Z. Y. Li, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4046 (1996).
- [26] J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. García, A. del Moral, Z. Arnold, *Nature* **386**, 256 (1997).
- [27] M. Jaime, P. Lin, M. B. Salamon, P. Dorsey, M. Rublstein, *Phys. Rev. B* **54**, 11914 (1996).
- [28] R. H. Heffner, L. P. Le, M. F. Hundley, and J. J. Neumeier, G. M. Luke, K. Kojima, B. Nachumi, and Y. J. Uemura, D. E. MacLaughlin, S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1869 (1996).
- [29] C. H. Booth, F. Bridges, G. H. Kwei, J. M. Lawrence, A. L. Cornelius, J. J. Neumeier, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 853 (1998).
- [30] S. Yoon, H. L. Liu, G. Schollerer, and S. L. Cooper, P. D. Han and D. A. Payne, S.-W. Cheong, Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **58**, 2795 (1998).
- [31] I. O. Troyanchuk, *Sov. Phys. JETP* **75**, 132 (1992).
- [32] J. A. Fernandez-Baca, P. Dai, H. Y. Hwang, C. Kloc, S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4012 (1998).
- [33] W. Bao, J. D. Axe, C. H. Chen, S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 543 (1997).
- [34] S. W. Cheong, H. Y. Huang, “Colossal Magnetoresistance Oxides”, *Monographs in Condensed Matter Science*, Y. Tokura, Ed. Gordon & Breach Reading, New York (1998).
- [35] C. A. Perroni, V. Cataudella, G. De Filippis, G. Iadonisi, V. Marigliano Ramaglia, F. Ventriglia, *Phys. Rev. B* **68**, 224424 (2003).
- [36] Z. Q. Yang, R. Hendrikx, J. Aarts, Y. L. Qin, H. W. Zandbergen, *Phys. Rev. B* **70**, 174111 (2004)
- [37] A. Biswas, M. Rajeswari, R. C. Srivastava, T. Venkatesan, R. L. Greene, Q. Lu, A. L. de Lozane, A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **63**, 184424 (2001).
- [38] Donald L. Smith. “Thin – film deposition. Principles & Practice.” Ed. Mc Graw-Hill (1995).
- [39] D. Kelly, E. Fullerton, J. Santamaria, I. K. Schuller, *Scripta Metallurgica et Materiala* **33**, 1603 (1995).
- [40] I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1597 (1980); W. Sevenhans, M. Gijs, Y. Bruynseraede, H. Homma and I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* **34**, 5955 (1986); E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten and Y. Bruynseraede, *ibid.* **B 45**, 9292

- (1992); D. M. Kelly, E. E Fullerton, J. Santamaria and I. K. Schuller, *Scripta Met. Mat.* **33**, 1603 (1995).
- [41] S. J. Pennycook, *Ultramicroscopy* **30**, 58 (1989).
- [42] S. J. Pennycook, B. Rafferty, P. D. Nellist, *Microsc. Microanal.* **6**, 343 (2000).
- [43] J.W.Matthews, A. E. Blakeslee, *J.Crystal Growth.* **27**, 118 (1974).
- [44] J.W.Matthews, A. E. Blakeslee, *J.Crystal Growth.* **29**, 273 (1975).
- [45] J.W.Matthews, A. E. Blakeslee, *J.Crystal Growth.* **32**, 265 (1976).
- [46] J. H. So, J. R. Gladden, Y. F. Hu, J. D. Maynard, Q. Li, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 36103 (2003).
- [47] D. L. Meixner, R. A. Cutler, *Solid State Ionics* **146**, 273 (2002).
- [48] D. L. Meixner, R. A. Cutler, *Solid State Ionics* **146**, 285 (2002).
- [49] J. Sun, D. Abraham, R. Rao, C. Eom, *Appl. Phys. Lett.* **Cc**, 3017 (1999).
- [50] M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolski, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 67210 (2001).
- [51] X. J. Chen, S. Soltan, H. Zhang, H.-U. Habermeier, *Phys. Rev. B* **65**, 174402 (2002).
- [52] D. Jiles, "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials". Ed Chapman and Hall, London (1991).
- [53] S. Blundell, "Magnetism in Condensed Matter". Oxford University Press (2001).
- [54] J. H. Rask, B. A. Miner, P. R. Buseck, *Ultramicroscopy* **21**, 321 (1987).
- [55] R. D. Leapman, L. A. Grunes, P. L. Fejes, *Phys. Rev. B* **26**, 614 (1982).
- [56] O. L. Krivanek, J. H. Paterson, *Ultramicroscopy* **32**, 313 (1990).
- [57] J. H. Paterson, O. L. Krivanek, *Ultramicroscopy* **32**, 319 (1990).
- [58] D. H. Pearson, C. C. Ahn, B. Fultz, *Phys. Rev. B* **47**, 8471 (1993).
- [59] H. Kurata, C. Colliex, *Phys. Rev. B* **48**, 2102 (1993).
- [60] R. F. Egerton, "*Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*". Plenum Press, New York (1996).
- [61] T. Frey, C. C. Chi, C. C. Tsuei, T. Shaw, F. Bozso, *Phys. Rev. B* **49**, 3483 (1994).
- [62] R. F. Klie, Y. Ito, S. Stemmer, N. D. Browning, *Ultramicroscopy* **86**, 289 (2001).
- [63] F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, H. Petersen, *Phys. Rev. B* **40**, 5715 (1989).
- [64] J. Nogués, I. K. Schuller, *Journal Magnetism Magnetic Materials* **192**, 203 (1999).

Capítulo IV: Interacción Entre Ferromagnetismo y Superconductividad

Debido a su naturaleza incompatible, la superconductividad singlete y el orden ferromagnético no coexisten en materiales en volumen. Ginzburg¹ formuló por primera vez el problema de la coexistencia de magnetismo y superconductividad considerando un mecanismo orbital por el que la superconductividad está suprimida (la interacción del parámetro de orden superconductor con el vector potencial A del campo magnético, que da lugar a la supresión de la superconductividad en los superconductores de tipo II. Esencialmente como el par de Cooper está constituido por electrones con momento opuesto, el campo magnético del ferromagnético da lugar a una fuerza de distinto signo sobre los electrones que tienden a romperlo). Con la llegada de la teoría BCS² quedó claro que la superconductividad en el estado singlete puede además destruirse por un mecanismo de canje. El campo de canje, en un estado magnéticamente ordenado, tiende a alinear los espines de los pares de Cooper en la misma dirección, lo que evita un efecto de apareamiento³. Es poco probable que el orden ferromagnético aparezca en la fase superconductor⁴. El descubrimiento de compuestos ternarios de tierras raras, como $(RE)Rh_4B_4$ y $(RE)Mo_6X_8$ ($X = S, Se$)⁵, proporcionó la primera evidencia experimental de coexistencia de magnetismo y superconductividad en compuestos estequiométricos. En muchos de estos sistemas la superconductividad coexiste con el orden antiferromagnético, y la temperatura de Néel es menor que la temperatura crítica superconductor, $T_N < T_C$. El descubrimiento más reciente de superconductividad en un compuesto cuaternario⁶ muestra otros ejemplos de coexistencia de superconductividad y antiferromagnetismo. Superconductividad y antiferromagnetismo pueden coexistir en un antiferromagnético puesto que, en promedio, los campos de canje y orbital son nulos a distancias del orden del tamaño del par de Cooper, la longitud de coherencia superconductor. La aparición de orden ferromagnético en un material superconductor

tiene un efecto “destrutivo” para la superconductividad. De hecho se ha observado la superconductividad reentrante en ErRh_4B_4 , compuesto que se hace superconductor por debajo de $T_C = 8.7 \text{ K}$. Cuando se enfría hasta la temperatura de Curie $T_{C1} \approx 0.8 \text{ K}$, aparece un orden magnético inhomogéneo en el estado superconductor. Cuando se enfría aún más, la superconductividad se destruye en el onset de una transición ferromagnética de primer orden a una segunda temperatura crítica $T_{C2} \approx 0.7 \text{ K}$ ⁵. Tal y como se predijo por Anderson y Suhl⁴ en estos compuestos aparece un orden magnético no uniforme a la temperatura de Curie T_{C1} , cuya presencia se ha confirmado mediante experimentos de dispersión de neutrones. El periodo de esta estructura magnética es menor que la longitud de coherencia superconductora pero mayor que la distancia interatómica. En algún sentido, esta estructura resulta de un compromiso entre superconductividad y ferromagnetismo: el superconductor “ve” un antiferromagnético, pero el ferromagnético “ve” un superconductor. Análisis teóricos posteriores que tienen en cuenta los mecanismos de canje y orbital, así como la anisotropía magnética⁷, revelan que la fase de coexistencia es una estructura de dominios con un periodo muy pequeño. Esta región en la que coexisten magnetismo y superconductividad en ErRh_4B_4 y HoMo_6S_8 es estrecha, pero en HoMo_6S_8 la coexistencia se extiende hasta $T = 0 \text{ K}$.

Los primeros compuestos en los que coexisten superconductividad y ferromagnetismo, UGe_2 ⁸ y URhGe ⁹ se han descubierto recientemente. Estos sistemas tienen un carácter de apareamiento triplete que permite la coexistencia de ferromagnetismo y superconductividad. De hecho, la superconductividad en URhGe ⁹ aparece por debajo de 0.3 K en la fase ferromagnética, mientras que la temperatura de Curie es $T_C = 9.5 \text{ K}$; esto hace que el escenario de superconductividad en singlete sea bastante improbable.

Mientras que la coexistencia de superconductividad singlete y ferromagnetismo en compuestos en volumen es poco probable, sin embargo, se puede obtener fácilmente en estructuras artificiales en películas delgada ferromagnético/superconductor (F/S). Debido al *efecto de proximidad*, que se describirá a continuación, los pares de Cooper pueden penetrar dentro de la capa F e inducir superconductividad en el ferromagnético. Esto proporciona un escenario adecuado para el estudio de las propiedades superconductoras bajo la acción de un campo de canje. Además, es posible estudiar la interacción entre superconductividad y magnetismo de forma controlada, puesto que con la variación de los espesores de las capas se puede cambiar la intensidad relativa de cada uno de los órdenes que compiten.

El comportamiento de los pares de Cooper bajo estas condiciones resulta peculiar. Larkin y Ovcchinnikov ¹⁰ y Fulde y Ferrell ¹¹, demostraron que, en un superconductor y ferromagnético puro a baja temperatura, la superconductividad puede no ser uniforme. Debido a la incompatibilidad de ferromagnetismo y superconductividad no resulta fácil verificar esta predicción experimentalmente. Los sistemas superconductor/ferromagnético son, de alguna forma análogos, al estado superconductor no uniforme. La función de onda de los pares de Cooper se extiende desde el superconductor al ferromagnético con un comportamiento oscilatorio. Esto resulta en la aparición de nuevos efectos: oscilación en la densidad de estados electrónicos, dependencia no monótona de la temperatura crítica superconductora de multicapas y bicapas F/S con el espesor del ferromagnético, y la posibilidad de uniones Josephson “ π ” en sistemas S/F/S. Un ejemplo interesante de multicapas F/S a escala atómica son los superconductores con estructura de capas, como $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ¹² y $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ¹³. Para estos sistemas el campo de canje en la capa F favorece el comportamiento de fase “ π ”, con alternancia en el parámetro de orden de las capas superconductoras adyacentes. El comportamiento tipo válvula de espín en estructuras S/F aporta otro interesante ejemplo de la interacción entre magnetismo y superconductividad, siendo un efecto prometedor para posibles aplicaciones. Además de la superconductividad localizada en paredes de dominio en bicapas S/F existe la influencia inversa de la superconductividad en el ferromagnetismo, lo que favorece estructuras magnéticas no uniformes.

Todos estos efectos relacionados con la interacción entre superconductividad y magnetismo en estructuras S/F ocurren en el rango de los nanómetros. La observación de estos efectos ha sido posible solo recientemente debido al alto progreso en la preparación de sistemas híbridos F/S de alta calidad. El avance en las técnicas experimentales junto con la promesa de potenciales aplicaciones ha suscitado un interés renovado en el estudio de la interacción de superconductividad y ferromagnetismo en este tipo de heteroestructuras.

Efecto de proximidad

El *efecto de proximidad* en uniones S/N fue descrito por de De Gennes¹⁴ y Deutscher y De Gennes¹⁵. En estos trabajos no sólo se describe cómo que el superconductor cambia las propiedades del metal normal, si no que además el metal

tiene un fuerte efecto sobre el superconductor. Cerca de la interfase S/N la superconductividad esta deprimida sobre la longitud de coherencia ξ_S , lo que significa que el parámetro de orden Δ esta reducido en la interfase en comparación con el valor de volumen lejos de la interfase. Al mismo tiempo, el condensado superconductor penetra en el metal normal hasta una longitud ξ_N , que a baja temperatura puede ser mucho mayor que ξ_S . En una estructura del tipo S/N/S con espesores de la capa N de unos pocos nanómetros es posible medir lo que se conoce como *efecto Josephson*, a voltaje cero una supercorriente puede circular a través de dos electrodos superconductores separados por una barrera¹⁶, gracias a que el condensado superconductor puede penetrar sobre largas distancias en el metal normal (ξ_N). Esta situación es bien distinta cuando se sustituye la capa espaciadora de metal normal por un aislante. El espesor de la capa aislante en una estructura S/I/S no puede ser tan grande como un metal normal, puesto que la longitud de onda de los electrones decae en el aislante para distancias menores (ξ_S). Como consecuencia, la corriente Josephson es extremadamente pequeña.

En nuestro caso, nos centraremos en la sustitución del material espaciador por un material ferromagnético. En principio, la función de onda del electrón puede penetrar en el ferromagnético sobre distancias largas sin sufrir un decaimiento considerable. Sin embargo, los electrones con diferente orientación de espín pertenecen a distintas bandas de energía, que se encuentran desplazadas energéticamente. Este desplazamiento de las dos bandas se puede considerar como un campo de canje efectivo que actúa sobre el espín del electrón. El condensado singlete está fuertemente influido por este campo de canje introducido por el material ferromagnético y generalmente reduce de forma drástica las correlaciones superconductoras, o acortándose la longitud ξ_F ; es decir, el efecto de proximidad se ve desfavorecido.

Esta supresión de la longitud en la que el condensado superconductor puede penetrar es consecuencia del principio de exclusión de Pauli. En los superconductores la función de onda de los pares de Cooper es un singlete, por lo que los electrones tienen espines en distinta orientación ($\uparrow\downarrow$). Si el campo de canje del ferromagnético es lo suficientemente intenso, intentará alinear los espines de los electrones de los pares de Cooper paralelos, destruyendo la superconductividad. En lo que se refiere a las interfases S/F y la penetración del condensado en el ferromagnético, lo anterior supone que el condensado superconductor decae deprisa en el ferromagnético. Se puede estimar

que la longitud de penetración del condensado en el material ferromagnético es del orden de $\sqrt{T_C/h}$, donde h es el exchange splitting y T_C es la temperatura crítica de la transición superconductor. La energía de canje en uniones entre ferromagnéticos de metales de transición (Fe, Co) y superconductores de baja T (Nb, Pb), es varios órdenes de magnitud mayor que la T_C , por lo que la longitud de penetración en los ferromagnéticos es mucho menor que en los metales normales. Podemos ver un esquema del efecto de proximidad en la figura 4.1, donde se indica cómo decae el condensado superconductor dentro de un metal normal o de un ferromagnético, y se describen dichas longitudes de penetración.

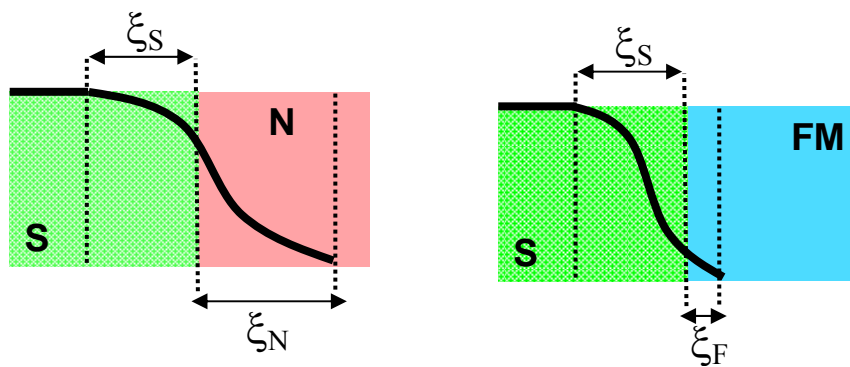


Figura 4.1. Esquema de las longitudes de correlación superconductor ξ_S , y de la longitud característica para el material normal, ξ_N y para un material ferromagnético ξ_F . En el caso del ferromagnético la longitud característica es más corta: $\xi_N \gg \xi_F$.

Al unir un material superconductor con un material ferromagnético hay que tener en cuenta dos efectos: por una parte ya hemos visto que la superconductividad penetra en el ferromagnético (en una escala menor que un material normal) hasta una distancia ξ_F de la interfase, es lo que se conoce como *efecto de proximidad*. De forma simultánea, se produce el decaimiento de los pares de Cooper cerca de la interfase, en una longitud ξ_S , que es del orden de la longitud de coherencia superconductor, “debilitando” la superconductividad, y resultando en una depresión de la temperatura crítica superconductor.

Si consideramos ahora que el material ferromagnético sea un medio metal, como lo es el LCMO, esto significa que la energía de canje es mayor que el ancho de las bandas ($h > W$), ver figura 4.2, lo que da lugar a un material con un grado de polarización de espín del 100%. El efecto de proximidad está fuertemente penalizado como consecuencia del canje, mayor que en el caso de los materiales ferromagnéticos normales.

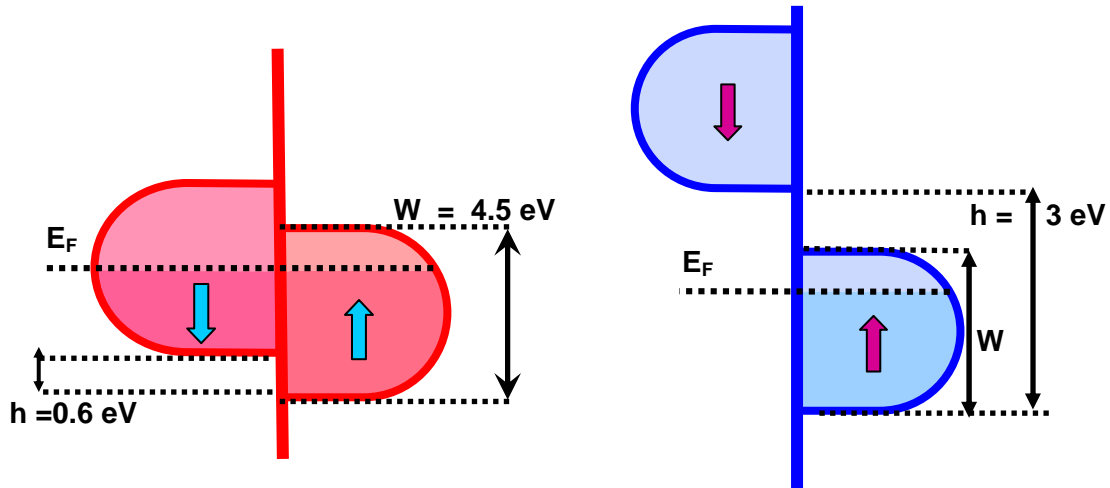


Figura 4.2. Esquema de las bandas de un metal ferromagnético normal, con una energía de canje menor que la anchura de las bandas, y de un ferromagnético medio metal, donde el canje es mayor que el ancho de las bandas, lo que conduce a que una de las bandas esté completamente ocupada, mientras que la otra está vacía

Pero, en realidad, la razón por la que el efecto de proximidad está suprimido en la frontera entre un superconductor y un medio metal es más profunda y está relacionada con la imposibilidad de que la reflexión de Andreev, mecanismo físico que se describe a continuación, ocurra, y que da lugar al efecto de proximidad.

Reflexión de Andreev en estructuras F/S

La *reflexión de Andreev* a nivel microscópico¹⁷ es un proceso por el que electrones del metal normal se convierten en pares de Cooper y explica cómo una corriente eléctrica disipativa se transforma en una supercorriente en la interfase. Un electrón con una energía menor que el gap superconductor se refleja como un hueco en la interfase. La correspondiente carga $2e$ se transfiere como un par de Cooper que aparece en la parte superconductora de la interfase. Esta doble transferencia de carga se manifiesta en que, en perfecto contacto, la conductancia de la unión es el doble de la correspondiente a la del estado normal. El apareamiento del hueco reflejado con electrones del metal con espín opuesto forma estados ligados de Andreev y da lugar a la penetración de la amplitud de apareamiento en el metal normal.

La reflexión de Andreev juega un papel muy importante para comprender las propiedades de transporte en los sistemas superconductor-metal¹⁸, y existen excelentes revisiones relacionadas con uniones metal normal-superconductor utilizando teorías de

scattering¹⁹. El efecto de los espines juega un papel muy importante en la reflexión de Andreev en la interfase S/F. Un electrón incidente con espín \uparrow en un ferromagnético se refleja en la interfase como un hueco con espín \downarrow , y como resultado aparece un par de Cooper, con espines opuestos, en el superconductor. Así, tanto las bandas de espín \uparrow y de espín \downarrow de los electrones de un ferromagnético forman parte del proceso. Además la conductancia en el subgap de la interfase S/F está fuertemente influenciada por que el ferromagnético tenga polarización de espín²⁰. En los metales con polarización de espín total, los portadores tienen la misma orientación de espín y la reflexión de Andreev está completamente suprimida. En general, con el aumento de la polarización de espín la conductancia subgap cae desde dos veces el valor de la conductancia del estado normal a valores muy pequeños para metales con alta polarización de espín. Consideremos la conductividad a través de un contacto puntual S/F. Utilizando canales de dispersión que sean sub-bandas que cruzan el nivel de Fermi, la conductancia a $T = 0$ de un contacto ferromagnético-metal normal viene dado por la fórmula de Landauer:

$$G_{FN} = \frac{e^2}{h} N \quad (\text{Ec. 4.1})$$

El número total de canales de dispersión N es la suma de los canales espín \uparrow y espín \downarrow , $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$, y la polarización de espín da $N_{\uparrow} > N_{\downarrow}$. Para el caso de un superconductor en contacto con un metal no polarizado, todos los electrones se reflejan como huecos, lo que dobla el número de canales de dispersión y la conductancia. Para un metal con polarización de espín, donde $N_{\uparrow} > N_{\downarrow}$, todos los electrones con espín \downarrow son reflejados como huecos con espín \uparrow . Sin embargo, sólo una fracción $N_{\downarrow}/N_{\uparrow} < 1$ de los electrones con espín \uparrow pueden sufrir reflexión de Andreev. En el contacto S/F, la conductancia será:

$$G_{FS} = \frac{e^2}{h} \left(2N_{\downarrow} + 2N_{\uparrow} \frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}} \right) = 4 \frac{e^2}{h} N_{\downarrow} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

comparando esta expresión con la Ec. 4.1, se puede ver que $G_{FS} / G_{FN} = 4N_{\downarrow} / (N_{\downarrow} + N_{\uparrow}) < 2$, y $G_{FS} = 0$ para ferromagnéticos con polarización de espín y $N_{\downarrow} = 0$. Si la polarización de espín se define como $P = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) / (N_{\downarrow} + N_{\uparrow})$, entonces la supresión de la conductancia normalizada a voltaje cero da el valor de P :

$$\frac{G_{FS}}{G_{FN}} = 2(1 - P) \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Existen medidas experimentales en las que se utiliza un contacto superconductor para medir la polarización de espín en el nivel de Fermi de varios metales mediante espectroscopia de emisión de espines polarizados²¹, confirmando la eficiencia de este método para investigar los materiales ferromagnéticos.

Otro resultado interesante relacionado con la reflexión de Andreev es que la corriente eléctrica entre dos contactos ferromagnéticos en un superconductor depende fuertemente de la orientación de la imanación de los contactos. Si suponemos que éstos están totalmente polarizados, entonces el electrón que proviene de uno de ellos no puede sufrir reflexión de Andreev en él mismo. La resistencia magnética entre los dos ferromagnéticos será alta en la orientación paralela y baja para la orientación antiparalela²²⁻²⁵. Sin embargo, esta reflexión es posible en el segundo contacto (reflexión de Andreev cruzada), ya que su polarización es opuesta, si la distancia entre los dos contactos es menor que la longitud de coherencia del superconductor.

Comportamiento oscilatorio de la T_C con el espesor de la capa ferromagnética.

El efecto de proximidad en estructuras F/S puede dar lugar a una modulación espacial del parámetro de orden en el ferromagnético. La física de la oscilación de la función de onda del par de Cooper es similar a la física de la modulación del parámetro de orden superconductor en el estado FFLO^{10,11}. Cuando un superconductor esta en contacto con un metal normal, los pares de Cooper penetran a través de la interfase hasta cierta distancia dentro del metal. Un par de Cooper en un superconductor consiste en dos electrones con espines y momentos opuestos. Si el material normal es un ferromagnético el electrón con espín \uparrow , define la orientación a lo largo del campo de canje, disminuye su energía con h , mientras que la energía de los electrones con espín \downarrow aumenta en la misma cantidad. Para compensar esta variación de energía, el electrón con espín \uparrow aumenta su energía cinética, mientras que la del electrón con espín \downarrow disminuye su energía cinética. Como resultado el par de Cooper adquiere un momento $2\delta k_F = 2h/v_F$, lo que implica que exista una modulación del parámetro de orden con un periodo $\pi v_F / h$. La dirección de la modulación debe ser perpendicular a la interfase, ya que en el plano de la interfase el parámetro de orden es uniforme dentro del superconductor.

El comportamiento oscilatorio del parámetro de orden superconductor en el ferromagnético puede producir efectos de conmensurabilidad entre el periodo de la oscilación del parámetro de orden ($\sim \xi_F$) y el espesor de la capa F. Esto resulta en una dependencia no monótona de la temperatura de transición superconductor con el espesor de la capa F en multicapas S/F. De hecho, para un espesor de la capa F menor que ξ_F , la función de onda del par en la capa F cambia poco y el parámetro de orden superconductor en la capa S adyacente debería ser el mismo. En este caso no hay diferencia de fase entre el parámetro de orden superconductor en la capa S; a este estado se le denomina como fase “0”. Por contra, cuando el espesor de la capa F es $\sim \xi_F$, la función de onda del par será cero en el centro de la capa F y con signo opuesto o con un desfase π del parámetro de orden superconductor en la capa S adyacente, que se conoce como fase “ π ”. Un aumento del espesor de la capa F puede provocar transiciones de la fase 0 a π , que junto con el efecto de conmensurabilidad resulta en una dependencia no monótona de la temperatura crítica con el espesor de la capa F. Para bicapas S/F, la transición entre fases 0 a π es imposible, pero el efecto de conmensurabilidad entre ξ_F y el espesor de la capa F conduce a una dependencia no monótona de la T_C con el espesor de la capa F. Este comportamiento oscilatorio de la T_C que se predijo teóricamente^{26,27} se ha observado experimentalmente en multicapas²⁸ Nb/Gd, Nb/CuMn²⁹ y Nb/Co y V/Co³⁰, así como en bicapas Nb/Ni³¹, tricapas Fe/V/Fe³², Fe/Nb/Fe³³ y Fe/Pb/Fe³⁴ y estructuras Nb/[Fe/Cu]³⁵. La fuerte influencia de la ruptura de pares del ferromagnético y el rango nanoscópico en el periodo de oscilación pueden dificultar la observación de este efecto. Sin embargo, los avances en las técnicas de procesamiento de películas delgadas han sido cruciales para avanzar en el estudio de este fenómeno. Las primeras indicaciones de comportamiento no monótono de la variación de la T_C con el espesor de la capa F la obtuvo Wong y colaboradores³⁶ para superredes V/Fe. Experimentos posteriores en tricapas Fe/V/Fe³² confirmaron que la T_C depende del espesor de la capa F. Por el contrario, se ha observado como en otros sistemas la dependencia de la T_C es monótona con el espesor de la capa F, como el caso de bicapas Pb/Ni. Análisis comparativos en las técnicas de crecimiento han revelado que la calidad de las interfases es determinante en la observación de este efecto: muestras crecidas mediante epitaxia de haces moleculares (MBE) presentan un comportamiento oscilatorio, mientras que muestras crecidas por sputtering no tienen oscilación de la T_C . Esta diferencia se

atribuye a la aparición de capas “muertas” magnéticas, o la interdifusión en la interfase S/F.

IV.1. Crecimiento y heteroestructuras de YBCO / LCMO.

Con el fin de investigar la coexistencia de ferromagnetismo y superconductividad, y los posibles efectos asociados a la interacción de ambos, se han crecido una serie de heteroestructuras basadas en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), superconductor de alta temperatura crítica, y $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO), ferromagnético medio-metal. Ambos materiales tienen unos parámetros de red en el plano próximos, lo que permite el crecimiento de heteroestructuras YBCO/LCMO epitaxiales. Son materiales químicamente inertes por lo que, a priori, en las interfases debe existir un grado de interdifusión pequeño (en la dirección de crecimiento).

La principal ventaja que nos ofrece nuestro sistema de estudio es que se pueden crecer heteroestructuras epitaxiales, lo que asegura una alta calidad interfacial. Los parámetros de red en el plano del YBCO son: $a = 3.823 \text{ \AA}$, $b = 3.886 \text{ \AA}$, y fuera del plano $c = 11.676 \text{ \AA}$, mientras que los del sustrato que utilizaremos SrTiO_3 (STO) y del LCMO son: $a = 3.905 \text{ \AA}$ y $a = 3.87 \text{ \AA}$ respectivamente. De la diferencia de parámetros de red se sabe que mientras que el primero impone una tensión de tracción en el plano ($a_{\text{STO}} > a, b_{\text{YBCO}}$), el segundo favorece un crecimiento bajo tensión de compresión ($a_{\text{LCMO}} < a, b_{\text{YBCO}}$). Generalmente, todas las heteroestructuras de este trabajo (bicapas, tricapas y superredes) han consistido en un apilamiento tal que la primera capa es de LCMO, por lo que el crecimiento es como el que se esquematiza en la figura 4.3 donde la celda unidad del YBCO se acomoda a la celda unidad del LCMO, ajustando sus parámetros de red en el plano. La primera capa de LCMO se ha crecido sobre un sustrato de STO orientado (001).

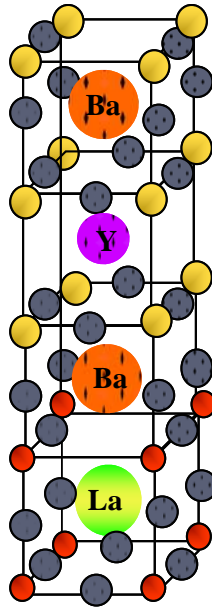


Figura 4.3. Esquema del crecimiento de una celda de YBCO sobre una celda de LCMO, acomodando los parámetros de red en el plano.

Cuando la primera capa que se crece es de YBCO, se utiliza una capa buffer de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PBCO), isoestructural con el YBCO y cuyos parámetros de red en el plano son sólo un 1% mayor que los del YBCO con el fin de evitar que el efecto de la tensión epitaxial perjudique sus propiedades superconductoras.

Se ha utilizado la técnica de pulverización catódica, haciendo uso del brazo móvil con que cuenta el sistema. Conocidos los tiempos de deposición correspondientes de ambos materiales para calibrar los espesores, se programa el movimiento secuencial del brazo, alternando la exposición del sustrato a los blancos de YBCO y LCMO, lo que da lugar a la superred. Para facilitar la correcta estequiometría de oxígeno de ambos materiales, una vez se ha terminado la deposición de los mismos, se lleva a cabo el llenado de la cámara a 1000 mbar de oxígeno puro a una temperatura de 900 °C y se realiza un recocido de 30 minutos a 550°C.

IV.2. Superconductividad y ferromagnetismo en superredes LCMO/YBCO.

La manganita de La y Ca (LCMO) es un material ferromagnético medio-metal, es decir, presenta una polarización de espín del 100%, por lo que en el nivel de Fermi, sólo existen electrones con una orientación de espín. Por otra parte el YBCO es un superconductor en onda $-d$ en los que los parámetro de orden presenta nodos a lo largo

de las direcciones [110] en los que el gap es cero, con lo que es posible incorporar excitaciones (cuasipartículas) a coste energético nulo. Teniendo en cuenta las teorías de efecto de proximidad F/S, la penetración del parámetro de orden superconductor ($\uparrow\downarrow$) dentro de un medio-metal ($\uparrow\uparrow$ ó $\downarrow\downarrow$) es imposible, debido a la supresión de la reflexión de Andreev, puesto que es necesario que existan electrones con las dos orientaciones de espín en el nivel de Fermi del material no superconductor para dar lugar al par de Cooper en el nivel de Fermi del superconductor. Estos son dos ingredientes novedosos, ya que las teorías y experimentos hasta ahora describían la interacción entre superconductores y ferromagnéticos convencionales. El objetivo de esta parte de la memoria es estudiar la interacción entre ferromagnetismo y superconductividad en este tipo de materiales para investigar la posibilidad de efecto de proximidad. Puesto que típicamente estos procesos tienen lugar en distancias nanométricas de la interfase, mediante la correcta elección de los espesores de las capas individuales podemos situarnos en distintos escenarios, en lo que a coexistencia de ferromagnetismo y superconductividad se refiere.

Se ha crecido una serie de superredes de LCMO/YBCO en las que se mantiene el espesor del material magnético, LCMO, fijo en 15 celdas unidad (c.u.) y se varía el espesor del YBCO en la serie de la forma: $N_S = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ y 12 c.u. El número de bicapas varía a lo largo de la serie de forma que el espesor total de la superred sea de aproximadamente 1000 Å.

De las medidas magnéticas mediante SQUID (ciclos de histéresis y curvas de imanación) se puede ver que las muestras son ferromagnéticas, como se muestra en la figura 4.4. De las medidas de susceptibilidad para una superred [LCMO₁₅ c.u./YBCO₅ c.u.], realizadas enfriando con campo (FC), se observa una transición magnética, con una temperatura de Curie de $T_C \sim 180$ K. Los campos aplicados son de 50, 100 y 500 Oe. El ciclo de histéresis, medido a $T = 90$ K por encima de la temperatura de transición superconductor, es ferromagnético. Toda la serie muestra un comportamiento magnético similar.

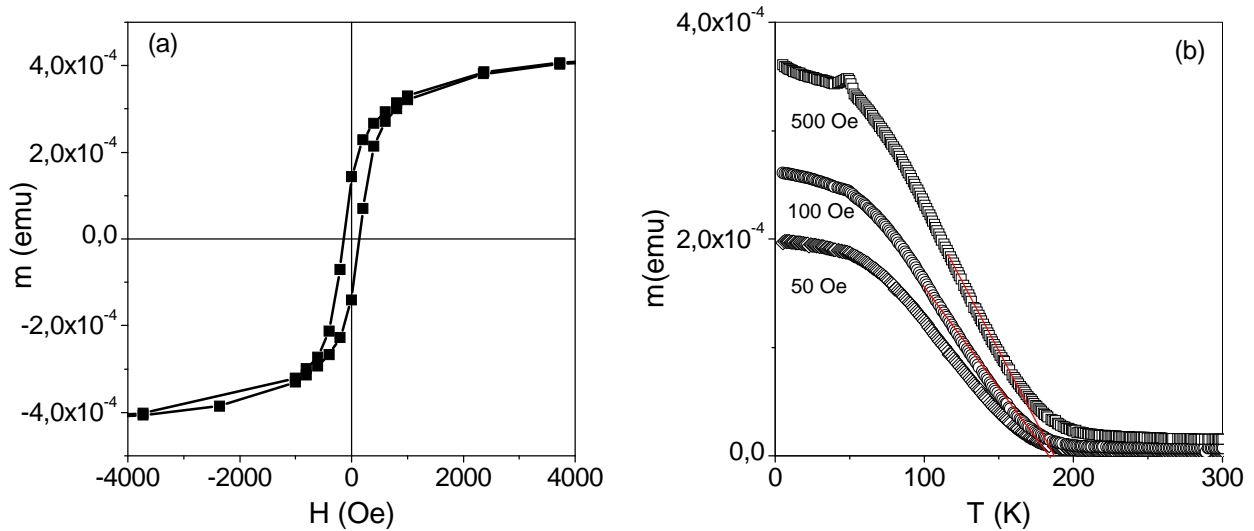


Figura 4.4. (a) Ciclo de histéresis para una superred [LCMO₁₅ c.u./YBCO₁₂ c.u.], realizado por encima de la T_C . (b) Curvas de imanación frente a la temperatura realizadas en FC para la misma superred y para campos $H = 50$ (\diamond), 100 (\circ) y 500 (\square) Oe.

En la figura 4.5 se muestra las curvas de resistencia frente a temperatura en las que se observa que a medida que se disminuye el espesor de las capas superconductoras, la temperatura crítica superconductor, T_C , disminuye, de forma que para las superredes con espesores de YBCO de 2 y 1 c.u., la superconductividad esta completamente suprimida. Sin embargo, la superred con el mayor espesor de YBCO, $N_S = 12$ c.u., muestra una T_C de 85 K, temperatura cercana a la correspondiente al volumen del YBCO. Para las superredes con un espesor de 1 c.u. de YBCO se puede observar la transición metal-aislante de las capas de LCMO, que está en $T_P \sim 180$ K, en acuerdo con la temperatura de Curie medida de la susceptibilidad magnética.

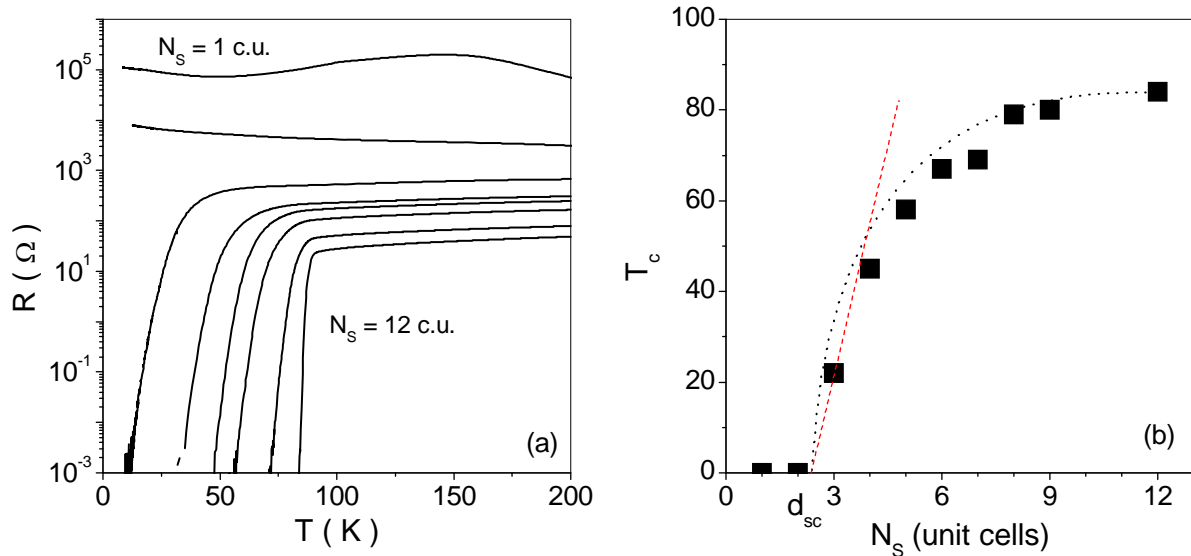


Figura 4.5. (a) Curvas de resistencia frente a temperatura para la serie de superredes [LCMO₁₅ c.u./YBCO _{N_S} c.u.]_{1000Å} con $N_S = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ y 12 c.u. (desde arriba hacia abajo). Las superredes correspondientes a 1 y 2 c.u. de YBCO no son superconductoras. (b) Evolución de la T_C con el espesor de las capas de YBCO en las superredes.

Existe una disminución de la temperatura de transición superconductoras, T_C , pero antes de atribuirle a una posible interacción entre magnetismo y superconductividad es necesario tener en cuenta otros factores extrínsecos que pueden suprimir la superconductividad, y que hay que descartar. Estos factores están relacionados con la calidad estructural de las superredes, y son: posibles efectos de desoxigenación de las capas de YBCO, desorden en las interfases, rugosidad, efectos de la tensión epitaxial, interdifusión, etc., que también pueden llevar a una supresión de la superconductividad y por tanto a una disminución de la T_C . Puesto que las superredes con espesores altos de YBCO (por encima de 10 c.u.) recuperan la T_C se puede descartar una oxigenación deficiente de las muestras como origen de la supresión de la superconductividad³⁷.

En la figura 4.6 se muestra una serie de difractogramas de rayos x de ángulo alto para la serie de superredes [LCMO₁₅ c.u./YBCO _{N_S} c.u.], con $N_S = 1, 2, 3, 4, 5$ y 7 c.u. Se pueden observar los picos de Bragg del YBCO correspondientes a las reflexiones (005) y (006), y a la (002) del LCMO. Además se observan picos satélite característicos de la modulación de la superred. Esta modulación, obtenida del espaciado de los picos satélites, es lineal con el espesor del YBCO.

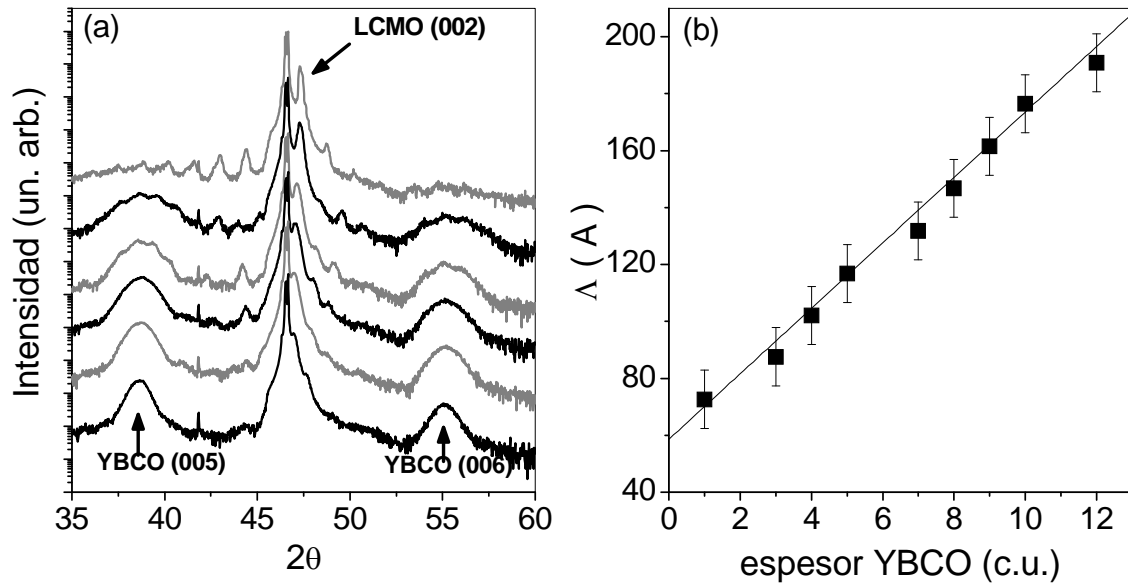


Figura 4.6. (a) Difracción de rayos x de ángulo alto para una serie de superredes [LCMO₁₅ c.u./YBCO_{N_S} c.u.], con N_S = 1, 2, 3, 4, 5 y 7 c.u. (desde arriba hacia abajo). (b) Longitud de modulación tomada del espaciado de los picos satélites con el espesor de YBCO.

Se ha utilizado la herramienta de refinamiento de rayos x SUPREX 9.0³⁸ para evaluar la presencia de desorden interfacial, interdifusión, etc., y no se han encontrado indicios de desorden proveniente de la tensión epitaxial entre YBCO y LCMO, sin embargo si se ha encontrado desorden de tipo escalón provocado por una fluctuación del espesor de la manganita, de 0.5 – 0.7 celdas unidad. Otra posible fuente para la depresión de la superconductividad es la existencia de interdifusión entre los dos materiales, por lo que resulta especialmente interesante ver qué sucede con un superred de espesor de YBCO de 1 c.u.. En la figura 4.7 se muestra el difractograma de ángulo bajo para la superred [LCMO₁₅ c.u./YBCO₁ c.u.], junto con el refinamiento calculado con el SUPREX. Se observan multitud de picos de superred, lo que a priori significaría una interdifusión pequeña, en caso de haberla. El espectro calculado se aproxima en buena medida al experimental, y sólo incluye desorden interfacial de tipo escalón en las capas de manganita, de aproximadamente 0.5 – 0.7 c.u. En cuanto a la introducción de interdifusión en el espectro calculado, si se contempla la posibilidad de introducir pequeñas cantidades de La que sustituyan al Y, incluso menores del 10%, supondría un cambio muy considerable del espectro calculado, desajustándose con respecto al medido experimentalmente. Aún así, sería posible la sustitución de átomos de Cu por átomos de Mn, especialmente en los primeros bloques crecidos de YBCO. El espectro calculado resulta ser insensible a este tipo de interdifusión debido a que ambos elementos poseen

un a densidad electrónica muy parecida ($Z_{\text{Cu}} = 29$ y $Z_{\text{Mn}} = 25$). Esto podría afectar a la temperatura crítica, puesto que se conoce que la sustitución de Cu por otros átomos magnéticos, cómo por ejemplo por Ni o Co^{39} , reduce la concentración de portadores en las cadenas. De hecho, esta reducción de la densidad de portadores debido a la introducción de Mn en las cadenas de YBCO en las interfases de las superredes LCMO/YBCO podría explicar la supresión de la superconductividad en las superredes con 2 y 1 c.u. de YBCO.

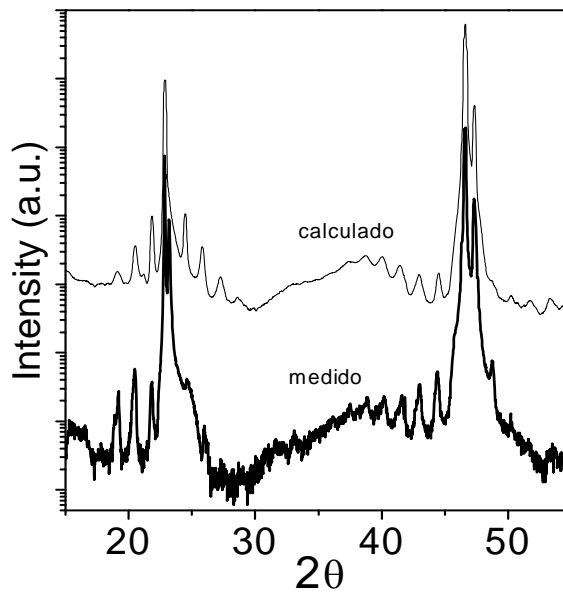


Figura 4.7. Difractograma de rayos x, para una superred [LCMO₁₅ c.u./YBCO₁ c.u.], mostrando picos satélites, debidos a la modulación de la superred. Espectro calculado con el programa SUPREX²⁰.

De las imágenes de TEM, figura 4.8 (a) para la superred con una sólo celda unidad de YBCO, se puede observar que las capas de cada uno de los constituyentes son continuas en distancias laterales largas. Teniendo en cuenta que el espesor de la capa de YBCO es tan pequeño, que ésta sea continua es consistente con la ausencia de interdifusión. Se muestra un detalle de STEM de la misma superred, figura 4.8 (b) que permite observar que las interfases son lisas y abruptas, y no existe desorden interfacial. De las imágenes de contraste Z se ha observado que, en general, la capa de LCMO termina en un plano de MnO, y el plano basal CuO del YBCO está ausente en la interfase, por lo que el crecimiento del YBCO comienza con un plano BaO.

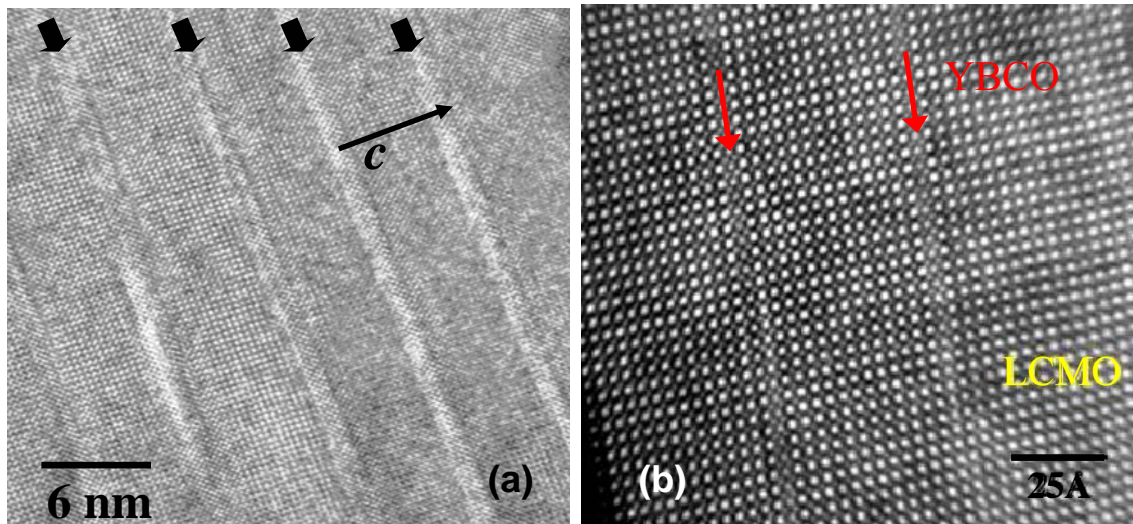


Figura 4.8. (a) Fotografía TEM en vista transversal de la superred $[\text{LCMO}_{15} \text{ c.u./YBCO}_1 \text{ c.u.}]$, mostrando la alternancia de las capas. Una celda unidad de YBCO es continua en escalas laterales largas. (b) Detalle en STEM de la misma superred, mostrando al calidad de las interfases YBCO/LCMO.

Con el fin de evaluar la posible interdifusión a nivel atómico, se han realizado medidas de Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (EELS), simultáneamente con la toma de imágenes de microscopía de contraste Z. A pesar de que las interfases tienen una buena cristalinidad, es necesario evaluar la ausencia de desorden químico o interdifusión, ya que esto provocaría la formación de una aleación en la interfase LCMO/YBCO que podría explicar la presencia de una capa magnética muerta⁴⁰ o de la supresión de la superconductividad en capas delgadas de YBCO en presencia del LCMO, ya que las impurezas magnéticas dentro del superconductor pueden provocar la ruptura de pares y suprimir la superconductividad. Mediante EELS se realiza un análisis composicional en escala atómica midiendo los cambios en la intensidad de la señal correspondiente a los diferentes elementos químicos a lo largo de la interfase. Se han medido los cambios de intensidad en los bordes correspondientes a las transiciones del La (borde $M_{4,5}$ en 842 eV), Ca (borde $L_{2,3}$ en 346 eV), Mn (borde $L_{2,3}$ en 644 eV) y del Ba (borde $M_{4,5}$ en 781 eV) mediante el desplazamiento del haz de electrones en la interfase, atravesándola. En la figura 4.9 se muestra una fotografía en contraste Z a altos aumentos en los que se distingue una celda unidad de YBCO entre dos capas de LCMO, y se esquematiza la secuencia de apilamiento. Se muestra las variaciones en función de la distancia a la interfase de la intensidad relativa del La, Ca y Mn al atravesarla desde la capa de LCMO hacia la capa de YBCO, y la intensidad relativa del Ba al atravesar la interfase en sentido contrario, desde el YBCO hacia el LCMO. Se observa un cambio abrupto en las señales integradas de cada elemento,

aunque el perfil no es atómicamente abrupto, probablemente debido a la formación de capas amorfas producida por el proceso de ion milling. Se puede concluir que no hay interdifusión química de los iones de Ba en la capa de LCMO o de iones La, Ca y Mn en la capa de YBCO.

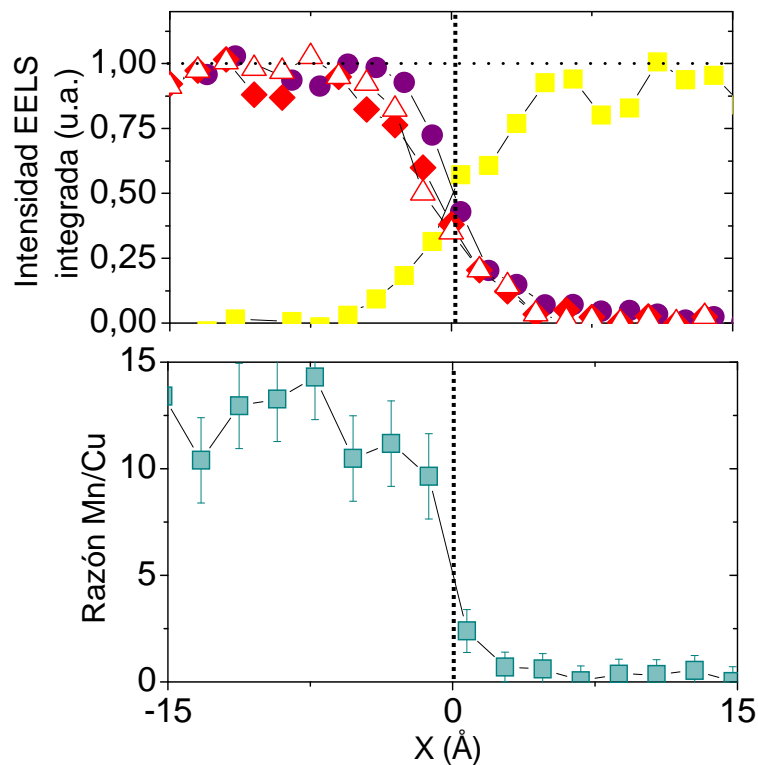
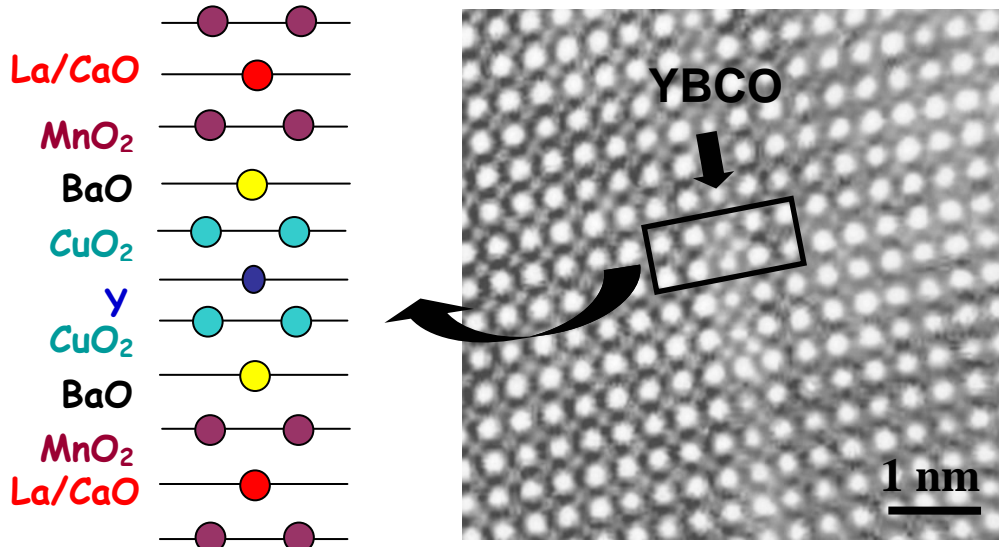


Figura 4.9. Fotografía de Contraste Z de una superred con una celda unidad de YBCO. Esquema de la secuencia de crecimiento. (b) Intensidad integrada del La (triángulos), Ca (diamantes), Mn (círculos) y Ba (cuadrados) a través de la interfase. (c) Razón Mn/Cu a través de la interfase.

Los resultados obtenidos de la caracterización estructural resultan importantes por que nos permiten descartar factores extrínsecos debidos al crecimiento de las superredes, como posible origen de la supresión de la superconductividad.

Otra posible fuente para la supresión de la T_C se debe a los efectos de la dimensionalidad reducida que se producen cuando el espesor de la película se hace comparable a las longitudes características de la superconductividad, lo que afectaría directamente a la transición superconductor⁴¹. Hemos comparado estas superredes, donde el espaciador es un material ferromagnético, LCMO con un espesor de 15 c.u. (~ 58 Å), junto con superredes en las que el espaciador es un material “normal”, no ferromagnético, como el $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PBCO), y con un espesor equivalente de 5 c.u. (~ 58 Å). En la figura 4.10 se muestra la evolución de la temperatura crítica con el espesor de las capas de YBCO, para un espesor del material espaciador equivalente, en las dos series de superredes. La T_C está suprimida en mayor grado cuando el espaciador es el material magnético LCMO, que con el PBCO. Este resultado descarta que la disminución de la T_C se deba a efectos de dimensión reducida en las películas de YBCO más delgadas.

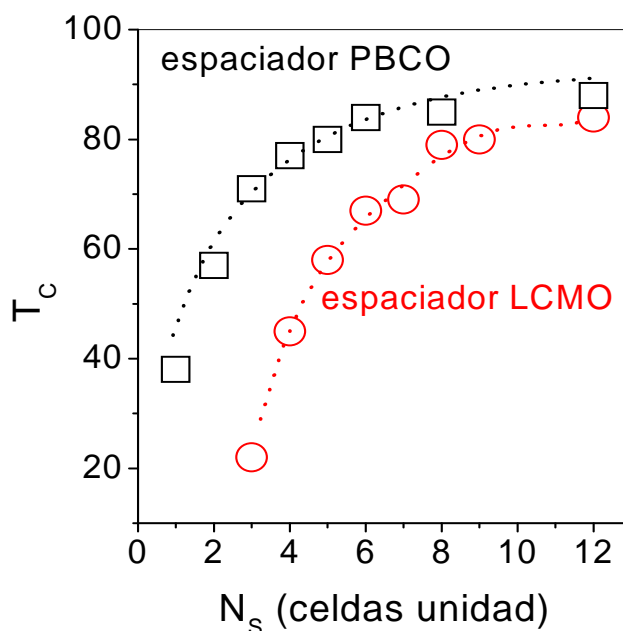


Figura 4.10. Temperatura crítica para superredes [LCMO_{15} c.u./ YBCO_{N_S} c.u.] (círculos) y superredes [PBCO_5 c.u./ YBCO_{N_S} c.u.] (cuadrados). El espesor del espaciador entre las capas superconductoras tiene el mismo espesor para comparar.

Una vez descartados los posibles defectos estructurales, y de dimensión reducida como responsables de la depresión de la superconductividad, la figura 4.10 apunta a que la T_C esté suprimida como consecuencia de la presencia del material ferromagnético. Puesto que hemos encontrado que la T_C superconductor es menor cuando el espaciador es un aislante que cuando se trata del material ferromagnético. Además, la T_C depende del espesor de la capa de YBCO, ver figura 4.5, hasta suprimirse para un espesor crítico de la capa de YBCO de $d_{cr}^S \approx 3 \text{ nm}$ (entre 2 y 3 celdas unidad), como se veía en la figura 4.5. En el caso del YBCO, la longitud de coherencia superconductor es de 0.1 – 0.3 nm (mucho menor que para los superconductores de baja T_C), por lo que cabe esperar que el YBCO mantenga el orden superconductor hasta espesores comparables. Sin embargo, la T_C no se anula hasta un espesor de YBCO de 3 nm, espesor mucho mayor del que cabría esperar del efecto de proximidad según el cual del lado superconductor de la unión, la superconductividad está deprimida sobre la longitud de coherencia.

Una vez conocido como afecta la presencia del ferromagnetismo a la temperatura crítica superconductor, se investiga el efecto que el espesor de las capas magnéticas puede tener en las propiedades superconductoras de estas estructuras F/S. En concreto se va a conocer la longitud característica en la que la superconductividad se ve deprimida dentro de la capa ferromagnética, poniendo en evidencia la existencia de un efecto de proximidad F/S, y que además veremos que es de largo alcance, contrariamente a lo que las teorías existentes predicen.

Se examina una serie de superredes en las que se mantiene fijo el espesor de YBCO en 5 c.u. y se varía el espesor de LCMO desde 1 a 100 c.u., ajustando el espesor total de la superred a 1000 \AA , $[\text{LCMO}_{\text{NM u.c.}}/\text{YBCO}_{\text{5u.c.}}]_{1000\text{\AA}}$.

En la figura 4.11 (a) se muestra un espectro de difracción de rayos x para una superred representativa de la serie, se observan los picos de Bragg correspondientes a los dos materiales, así como los picos satélites debidos a la modulación de la superred. Del refinamiento con el programa SUPREX³⁸ no se obtiene interdifusión, rugosidad, o efectos de la tensión epitaxial en las interfases, pero si se mide desorden tipo escalón en la manganita, menor que una celda unidad. En la figura 4.11 (b) se muestra una fotografía de TEM en la que se aprecia la continuidad de las capas en escalas laterales largas. Las interfases son abruptas, lo que pone de manifiesto la buena calidad estructural de las superredes, asegurando la continuidad de las capas en largas distancias

laterales. En la figura 4.11 (c) se muestra una fotografía de STEM, en la que se observa que la interfase entre YBCO y LCMO es lisa, sin trazas de desorden interfacial asociado al crecimiento.

Una vez más, teniendo en cuenta que estructuralmente las superredes muestran una alta calidad estructural e interfacial, podemos descartar factores atribuibles a la estructura como responsables de cambios en las propiedades físicas.

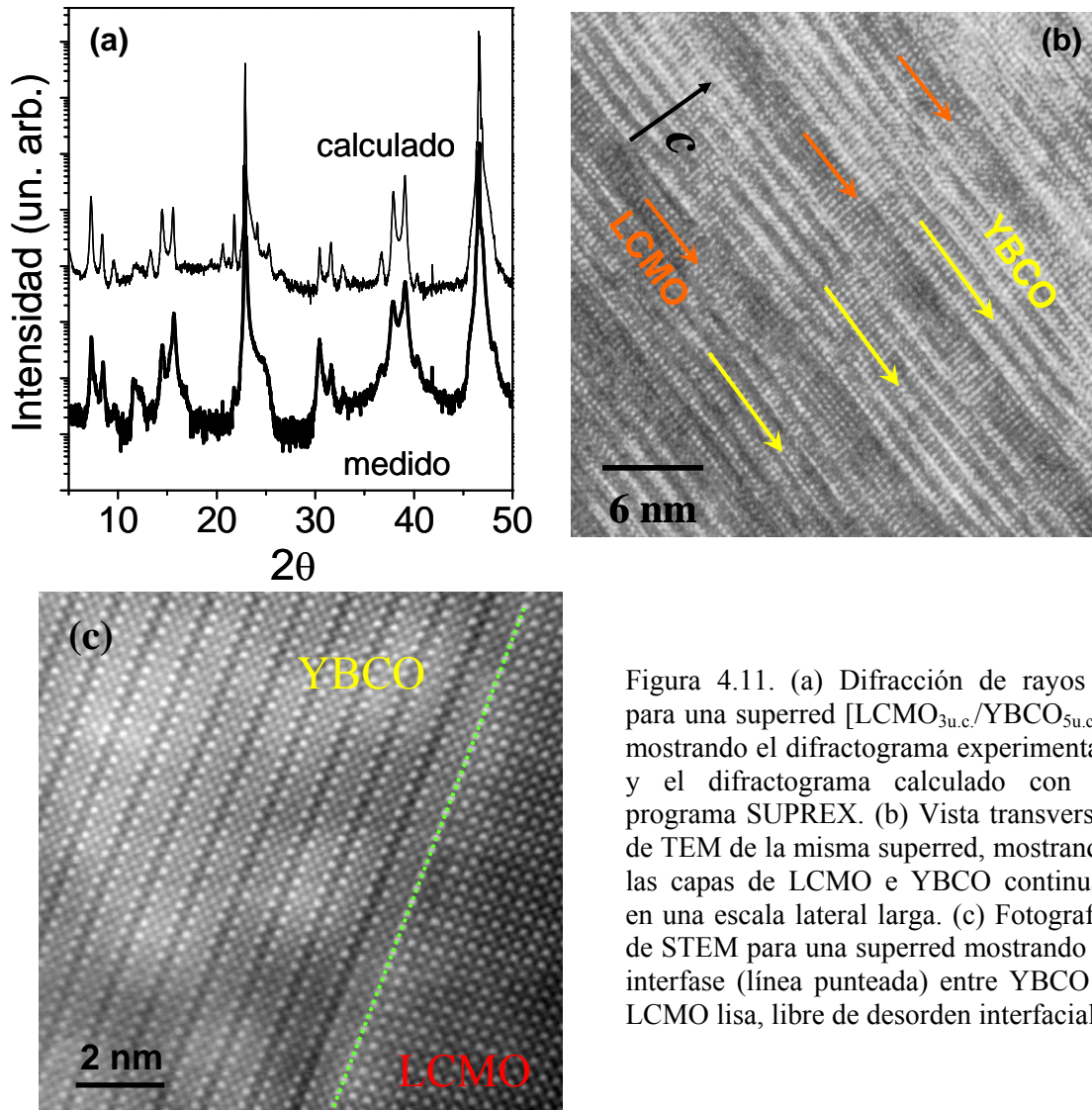


Figura 4.11. (a) Difracción de rayos x para una superred $[\text{LCMO}_{3\text{u.c.}}/\text{YBCO}_{5\text{u.c.}}]$, mostrando el difractograma experimental, y el difractograma calculado con el programa SUPREX. (b) Vista transversal de TEM de la misma superred, mostrando las capas de LCMO e YBCO continuas en una escala lateral larga. (c) Fotografía de STEM para una superred mostrando la interfase (línea punteada) entre YBCO y LCMO lisa, libre de desorden interfacial.

Se han medido los ciclos de histéresis por encima de la transición superconductor, $T = 90 \text{ K}$, que se muestran en la figura 4.12 (a), para las superredes con espesores de LCMO de = 18, 12 y 5 c.u, con el campo aplicado paralelos a las interfaces. Los ciclos son típicamente ferromagnéticos, y se observa que a medida que se disminuye el espesor de las capas magnéticas, la imanación de saturación decrece. El

comportamiento de la M_S con el espesor de las capas magnéticas para la serie completa se recoge en la figura 4.12 (b), y se observa la reducción sistemática de la imanación con el espesor del LCMO, de acuerdo con lo reportado para películas delgadas de LCMO sobre STO⁴⁰.

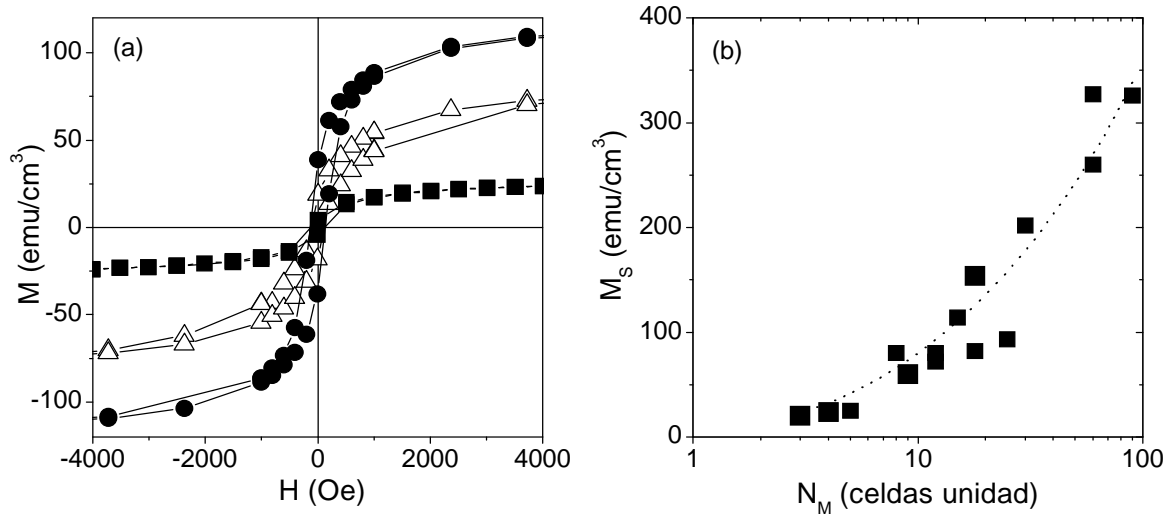


Figura 4.12. (a) Ciclos de histéresis para superredes [LCMO _{$N_{Mu.c.}$} /YBCO_{5u.c.}], donde $N_M = 5$ (cuadrados), 12 (triángulos) y 18 (círculos) celdas unidad, medidos con el campo paralelo a las interfaces y a una $T = 90K$, por encima de la transición superconductora. (b) Imanación de saturación de la serie de superredes frente al espesor de las capas de LCMO.

En la figura 4.13 (a) se muestran las curvas de resistencia frente a temperatura. Las superredes con menor espesor de LCMO son superconductoras, siendo la superred con 3 c.u. de LCMO la que alcanza una mayor temperatura crítica, próxima a los 80 K. A medida que aumenta el espesor de las capas de LCMO, la T_C de las superredes se hace menor, hasta suprimirse para un espesor de 90 c.u. de LCMO, para el que la muestra no es superconductora. Además, para esta superred se observa la transición metal-aislante correspondiente a la capa de LCMO, siendo la $T_P \sim 225$ K. En la figura 4.13 (b) se muestra la evolución de la T_C superconductora con el espesor de las capas de LCMO. Se observa la disminución monótona de la T_C al aumentar el espesor de las capas ferromagnéticas, hasta que el estado superconductor se suprime para el mayor espesor de LCMO. Para superredes con un espesor de LCMO de hasta 3 c.u. la T_C no se modifica significativamente respecto del volumen, posiblemente por el pequeño valor de la imanación de las capas más delgadas de LCMO⁴⁰. Es necesario un mayor espesor de la capa de LCMO, al menos 5 c.u. (1.5 nm), para que las propiedades superconductoras se vean afectadas y la T_C comience a deprimirse.

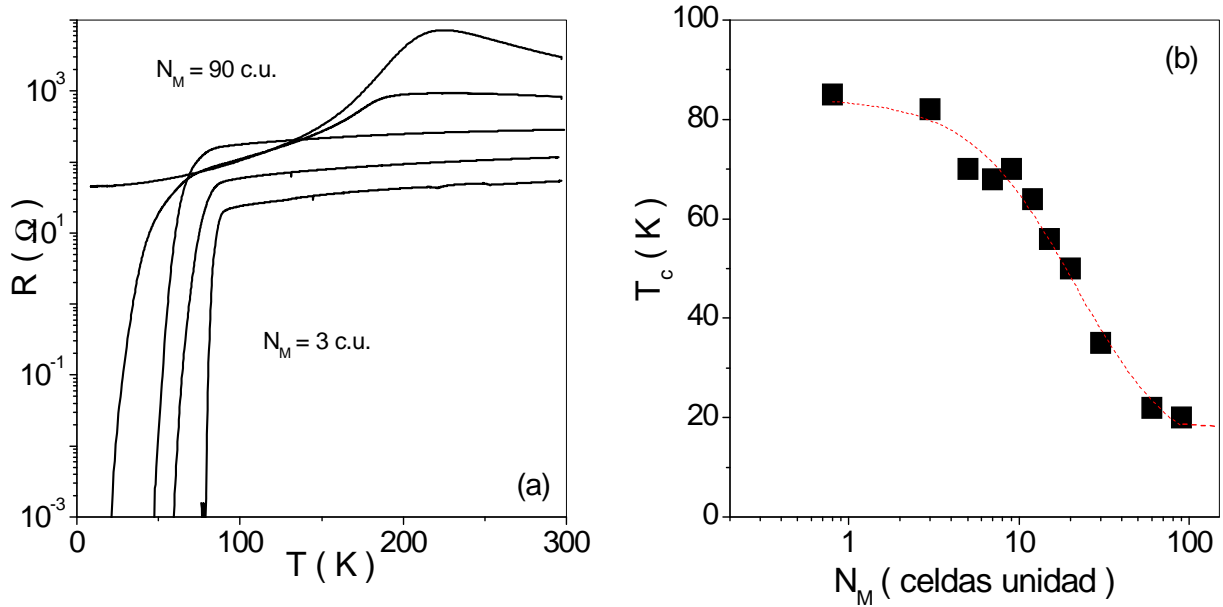


Figura 4.13. (a) Curvas de resistencia frente a temperatura para una serie de superredes [LCMO $_{NMu.c.}$ /YBCO $_{5u.c.}$], donde $N_M = 3, 9, 15, 60$ y 90 c.u. desde abajo hacia arriba. (b) Evolución de la temperatura crítica superconductor de las superredes frente al espesor de las capas magnéticas. A medida que aumenta el espesor, T_c disminuye.

Este resultado, la dependencia de la temperatura crítica superconductor con el espesor de la capa magnética, apunta a que existe alguna relación entre la T_c y la imanación de saturación correspondiente al espesor del LCMO. En la figura 4.14 se muestra la evolución de la T_c con M_s , en la que se observa que existe una clara correlación casi lineal entre ambas magnitudes.

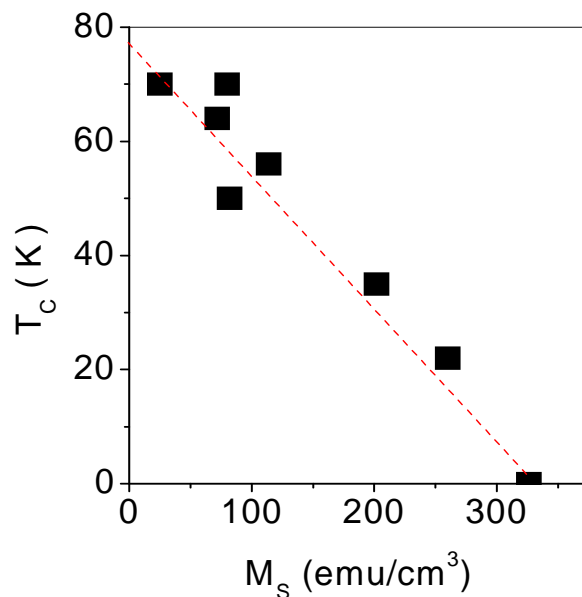


Figura 4.14. T_c frente a la imanación de saturación para las superredes [LCMO $_{NMu.c.}$ /YBCO $_{5u.c.}$].

De este experimento, en el que se mantiene fijo el espesor de la capa de YBCO superconductora y variamos el espesor de la capa magnética de LCMO, es posible determinar la escala en la que el parámetro de orden superconductor penetra dentro de la capa ferromagnética (ξ_F) dentro del marco del efecto de proximidad F/S. Suponiendo que la superconductividad penetra en el ferromagnético, a pesar de que el LCMO es un medio metal, es posible determinar esta longitud, suponiendo un valor para la energía de canje del LCMO de $h \approx 3$ eV, y la velocidad de Fermi de la banda mayoritaria ($7.4 \cdot 10^7$ cm/s), mediante la expresión $\xi_F = \frac{\hbar v_F}{h} \approx 0.2$ nm. Es decir, el efecto de proximidad F/S está muy desfavorecido por el canje del LCMO. De acuerdo con estudios teóricos previos⁴², la T_C superconductora debería estar deprimida para espesores de la capa magnética menores que ξ_F , y saturará para $d_F > \xi_F$. Sin embargo, son necesarias más de 50 c.u. de LCMO (19 nm) para suprimir la superconductividad de 5 c.u. de YBCO, lo que sugiere que el parámetro de orden superconductor en nuestro sistema YBCO/LCMO puede pervivir en distancias muy grandes, en contra de las predicciones teóricas para uniones entre superconductores y ferromagnéticos convencionales. Sin embargo, existe una asimetría en estas superredes que puede afectar a la interpretación de los resultados en el marco del efecto de proximidad F/S. Puesto que la secuencia de capas es STO/F/S/.../F/S la última capa de YBCO no está flanqueada por capas ferromagnéticas de modo que podría tener valores de la T_C más altos que el resto de capas de la estructura. Es preciso preparar muestras en las que la última capa sea F para que todas las capas S sean simétricas.

Se han crecido dos series de superredes [LCMO_{NM} c.u./YBCO_{NS} c.u.], cuya primera y última capa es de LCMO (STO/F/S.../F/S/F) con $N_S = 5$ y 12 c.u. Las series de superredes se esquematizan en la siguiente tabla:

| YBCO c.u. | LCMO c.u. | Última capa |
|-----------|-----------|-------------|
| 5 | N_M | YBCO |
| 12 | N_M | LCMO |
| 5 | N_M | YBCO |
| 12 | N_M | LCMO |

El análisis estructural mediante difracción de rayos x y microscopía electrónica arroja resultados equivalentes a los que ya hemos mostrado.

En la figura 4.15 se muestran ciclos de histéresis para las superredes con espesor de YBCO de 12 c.u. y terminando en LCMO, y para distintos espesores de la capa de LCMO, medidos a $T = 85$ K, por encima de la temperatura de transición superconductor y con el campo aplicado paralelo a las interfases. Para superredes con un espesor de las capas magnéticas menor que 15 c.u. se observa una depresión de la imanación, aunque todas las superredes son ferromagnéticas, incluso las de menor espesor de la capa de LCMO.

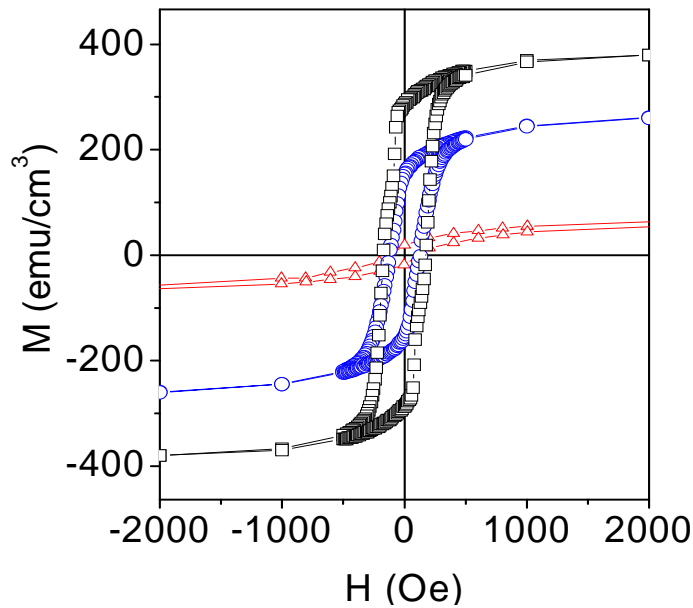


Figura 4.15. Ciclos de histéresis a $T = 85$ K (por encima de la temperatura de transición superconductor) de superredes $[\text{LCMO}_{N_M} \text{ u.c./YBCO}_{12} \text{ u.c.}]$, acabando en LCMO, con $N_M = 8$ c.u. (triángulos), 15 c.u. (círculos) y 40 c.u. (cuadrados). Todos los ciclos son ferromagnéticos.

En la figura 4.16 se muestran las curvas de resistencia frente a temperatura, para las series de superredes terminadas en LCMO, y con espesores fijos de YBCO de 5c.u. y de 12 c.u. y variando el espesor de las capas de LCMO, se observa que la temperatura de transición superconductor disminuye al aumentar el espesor de la capa magnética, y además sucede para los dos espesores de YBCO. Además de las curvas de resistencia en el estado normal y para los espesores más altos de la capa de LCMO se puede medir la temperatura de transición metal-aislante del LCMO, en el entorno de $T_p \sim 225$ K. Las curvas de resistencia están normalizadas al número de bicapas que conforman cada una de las superredes.

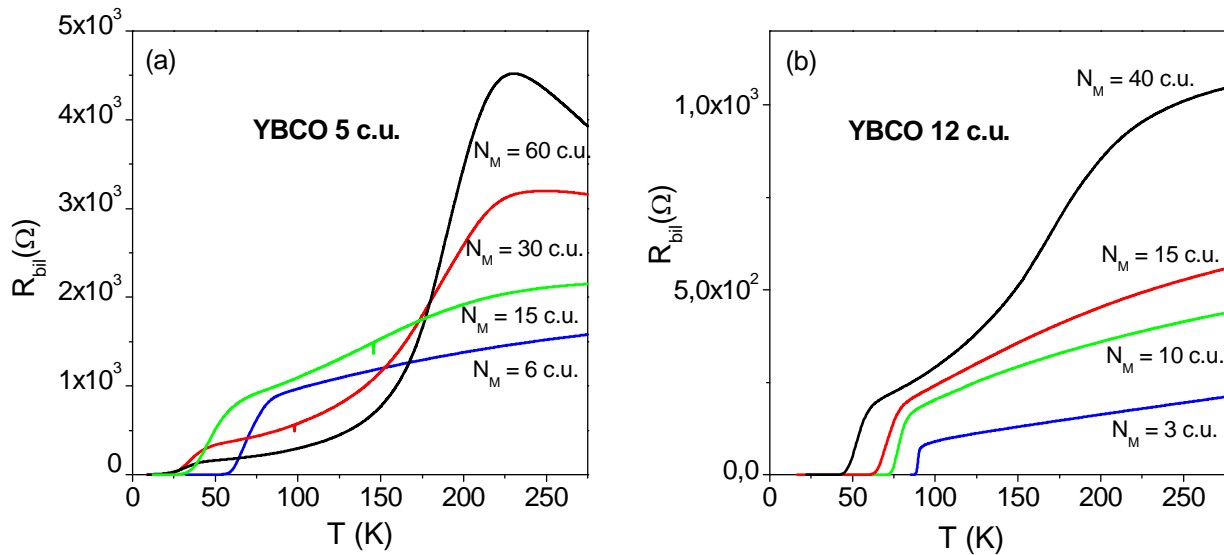


Figura 4.16. Curvas de resistencia frente a temperatura para superredes terminadas en LCMO, y con espesores de YBCO de 5 c.u. (a) y de 12 c.u. (b) Los espesores de la capa de LCMO se describen en la figura.

En la figura 4.17 se muestra la T_C frente al espesor de la capa magnética, N_M , para las series de superredes: (a) con espesor de YBCO fijo en 5 c.u. y (b) con espesor de YBCO fijo en 12 c.u. cuya última capa es de LCMO (símbolos sólidos) o de YBCO (símbolos abiertos). Para espesores de 5 o 12 c.u. de YBCO, la temperatura de transición crítica disminuye hasta un valor de saturación cuando se aumenta el espesor de la capa de LCMO, y es distinto en ambos casos. En el caso de las superredes con un espesor de la capa de YBCO de 5 c.u. la T_C satura a 15 K, mientras que para un espesor de YBCO de 12 c.u. la T_C satura a 45 K. Además el decaimiento de la temperatura crítica hasta la saturación depende de si la última capa crecida es de YBCO o de LCMO, siendo en general mayor la T_C cuando la última capa es del material superconductor. Para las superredes con 12 c.u. de YBCO la $T_C \sim 88$ K, siendo independiente del espesor de la capa de LCMO. Este resultado sugiere que para las superredes que terminan en YBCO, la capa superconductora no está flanqueada por capas ferromagnéticas, la T_C es mayor que en el caso de tener estructuras tipo F/S/F, en las que el YBCO está rodeado por capas de LCMO. Una consecuencia directa es que el espesor de material ferromagnético necesario para suprimir la superconductividad cuando la última capa es de YBCO es mayor que si fuese de LCMO. Este resultado apunta a que parte de los mecanismos para la disminución de la T_C ocurren en la última capa superconductora, y están relacionados con la transmisión de espines polarizados desde el LCMO. La longitud para la difusión de espines polarizados puede ser muy alta

en un superconductor incluso de varios nanómetros. De hecho se ha encontrado que la inyección de espines polarizados deprime la corriente crítica superconductor en bicapas YBCO/LCMO con espesores de las capas individuales de 50 nm⁴³. En nuestro caso, cuando la capa superior es de 12 c.u. (14 nm) de YBCO no observamos una depresión de la T_C significativa, por lo que se puede establecer este espesor de 14 nm como límite superior como la longitud para la difusión de espines polarizados en el YBCO.

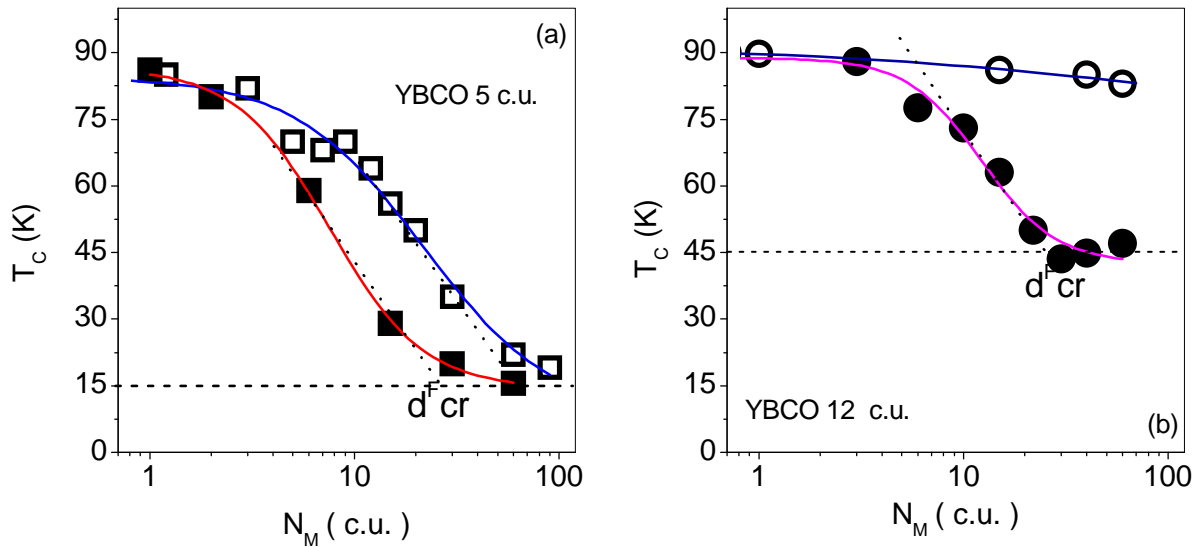


Figura 4.17. Temperatura crítica superconductor en función del espesor de la capa magnética para las series de superredes: (a) $[\text{LCMO}_{N_M} \text{ c.u.}/\text{YBCO}_5 \text{ c.u.}]$ con la última capa de YBCO (cuadrados abiertos) y última capa de LCMO (cuadrados sólidos) y (b) $[\text{LCMO}_{N_M} \text{ c.u.}/\text{YBCO}_{12} \text{ c.u.}]$ terminando en YBCO (círculos abiertos) y terminando en LCMO (círculos sólidos). Las líneas continuas son ajustes a los datos. Las líneas punteadas marcan la temperatura de saturación en la mayor pendiente para obtener la distancia crítica d_{cr}^F .

De la comparación de las superredes cuya última capa es de LCMO, con espesores de YBCO de 5 y 12 c.u. (símbolos sólidos en la figura 4.17), se observa que a pesar de que la temperatura crítica está deprimida en ambos casos para un valor de saturación distinto ($T_C = 15 \text{ K}$ para 5 c.u. de YBCO y $T_C = 45 \text{ K}$ para 12 c.u. de YBCO), el cambio de pendiente en el decaimiento de la T_C sucede para el mismo intervalo de espesor de LCMO, sugiriendo una escala de la depresión de la superconductividad independiente del espesor de la capa de YBCO. Esta escala, d_{cr}^F se puede deducir extrapolando la pendiente de la caída de la T_C con su valor de saturación y se estima en $d_{cr}^F = 10 \text{ nm}$ ($N_M = 25 \text{ c.u.}$) para ambas series de superredes.

Este resultado es muy interesante, ya que apunta a una escala de longitud común para la depresión de la T_C , y por tanto, para la supresión de la superconductividad

dentro del material ferromagnético, lo que indica que existe efecto de proximidad F/S. Teniendo en cuenta que cada capa S esta flanqueada por dos capas F, se puede identificar que el espesor crítico sea: $d_{cr}^F = 2\xi_F$, con lo que el valor de la longitud característica con la que decae el parámetro de orden superconductor en el material ferromagnético y medio metálico será: $\xi_F = 5$ nm. Este valor es mucho mayor que el que cabe esperar del que predicen las teorías de efecto de proximidad entre superconductores y ferromagnéticos convencionales.

En nuestro caso, puesto que el ferromagnético es un medio metal y el superconductor es en onda d, nos encontramos en un escenario complejo, que no está contemplado en las teorías de efecto de proximidad existentes.

Considerando esta escala larga de la superconductividad dentro de un material ferromagnético, resultará interesante investigar qué sucede en apilamientos F/S en los que se fija el espesor de la capa superconductora y se varía el espesor de la capa ferromagnética, de forma que se pueda estudiar el posible acoplo de la capas superconductoras a través de un material ferromagnético y medio metálico.

IV.3. Efecto de proximidad F/S de largo alcance en heteroestructuras LCMO/YBCO.

Con el objetivo de investigar este efecto de proximidad a larga escala hemos crecido una serie de tricapas F/S/F, en las que se ha fijado el espesor de la capa superconductora en 12 c.u. (14 nm), y se ha variado el espesor de las capas de LCMO entre 2 y 60 c.u. (0.8 y 24 nm). La serie de tricapas se ha caracterizado mediante difracción de rayos x. En la figura 4.18 se muestra un difractograma de ángulo bajo correspondiente a una tricapa con un espesor de 40 c.u. de LCMO y 12 c.u. de YBCO, como representativos de la serie. Se observan las oscilaciones de espesor finito, así como el primer pico de Bragg del YBCO. Se ha realizado un ajuste con el programa SUPREX 9.0³⁸, y como se observa el difractograma calculado coincide en buena medida con el experimental. Del refinamiento con el SUPREX se ha obtenido desorden interfacial de tipo escalón, correspondiente a la capa de LCMO, menor de una celda unidad (0.4 nm).

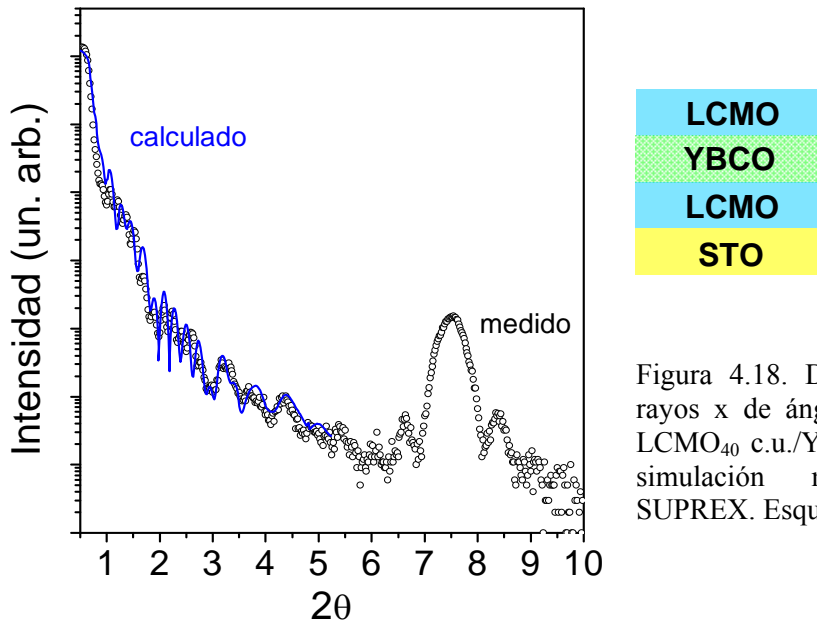


Figura 4.18. Diagrama de difracción de rayos x de ángulo bajo para una tricapas LCMO₄₀ c.u./YBCO₁₂ c.u./LCMO₄₀ c.u. y simulación mediante el programa SUPREX. Esquema de la tricapas.

En la figura 4.19 (a) se muestran las curvas de resistencia frente a temperatura, en escala lineal, para las tricapas con distintos espesores de las capas de LCMO (de la representación en escala logarítmica, que no se muestra, se observaron transiciones abruptas). La temperatura de transición superconductoras disminuye al aumentar el espesor de las capas magnéticas que flanquean al YBCO. En la figura 4.19 (c) se muestra la evolución de la T_C superconductoras de las tricapas (triángulos) y superredes (círculos) con idéntico espesor de YBCO en función del espesor de las capas de LCMO. Se puede determinar que en ambos la temperatura crítica superconductoras satura al mismo valor de $T_C \sim 43$ K. Sin embargo los espesores de LCMO para los que satura la T_C son distintos en uno u otro caso, siendo el espesor crítico para las tricapas de $\xi_F = 5.2$ nm (es decir el espesor para el cual la superconductividad está deprimida). En el caso de las superredes, se observa que a pesar de que la T_C satura al mismo valor (43 K), para cada uno de los espesores de la capa de LCMO la T_C es mayor que para las tricapas, es decir, hasta que se alcanza el valor de saturación se cumple que T_C (superred) $>$ T_C (tricapa). Además, para las superredes la T_C satura para un espesor de la capa de LCMO de $\xi_F = 10.5$ nm como se deduce de la figura 4.19 (c), que coincide con el doble del espesor necesario para saturar las tricapas (5.2 nm).

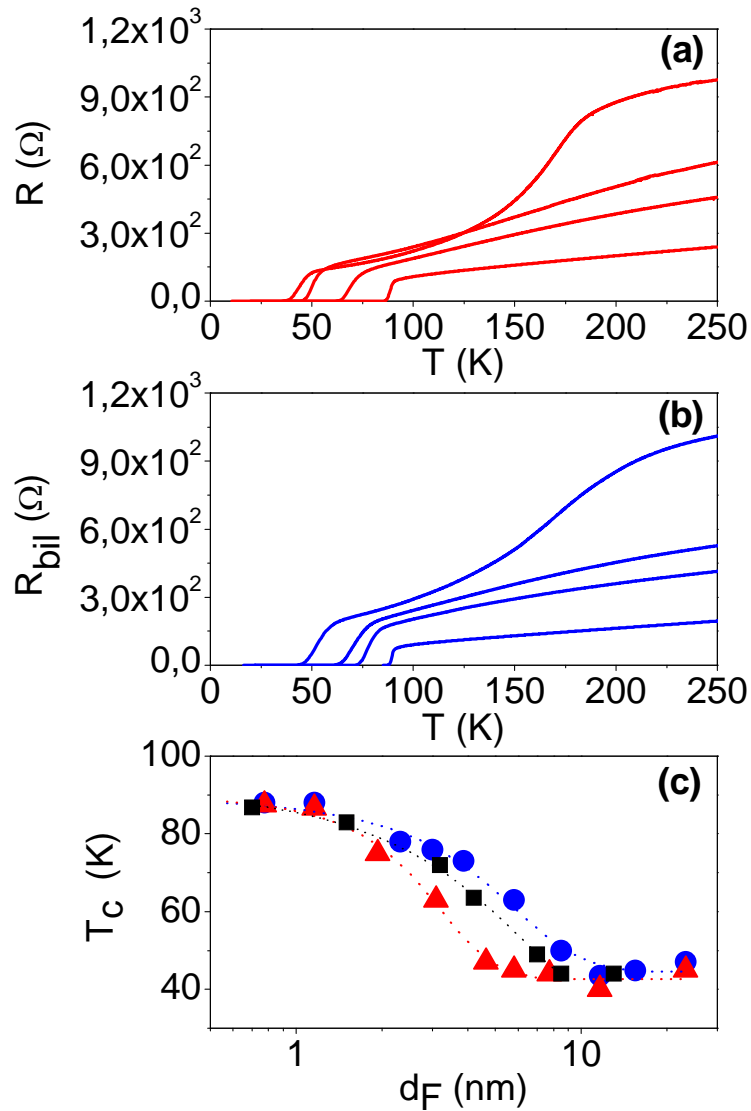


Figura 4.19. (a) Resistencia frente a temperatura para las tricapas [LCMO_{NM} c.u./YBCO₁₂ c.u./LCMO_{NM} c.u.], con $N_M = 3, 10, 15$ y 40 c.u. (de abajo hacia arriba). (b) Resistencia frente a temperatura para las superredes [LCMO_{NM} c.u./YBCO₁₂ c.u.]_{LCMO}, con $N_M = 3, 10, 15$ y 40 c.u. (de abajo hacia arriba), normalizadas al número de bicapas. (c) T_C frente al espesor de LCMO d^F para las superredes [LCMO_{NM} c.u./YBCO₁₂ c.u.]_{LCMO} (círculos), tricapas [LCMO_{NM} c.u./YBCO₁₂ c.u./LCMO_{NM} c.u.] (triángulos) y superposición de tricapas (cuadrados), donde el espaciador magnético es el doble ($2d^F$) de la primera y última capas.

En la figura 4.19 (c) se han añadido los valores de T_C de superposiciones de tricapas, ya que las superredes no se pueden considerar estrictamente como tal. Estas multicapas se basan en repeticiones de las tricapas. La dependencia de la T_C es tal que satura el mismo valor de saturación para superredes y tricapas, de 43 K, sin embargo tienen una T_C mayor que las tricapas y menor que la de las superredes correspondientes. En el caso de las superredes existe un acoplo de las capas superconductoras a través del ferromagnético, lo que provoca un aumento en la T_C superconductoras. Este acoplamiento sucede hasta un cierto espesor crítico de la capa de LCMO a partir del

cual la temperatura crítica satura, independientemente de que la muestra sea una superred, tricapa o superposición de tricapas. Se puede establecer entonces lo que denominaremos superredes “acopladas” como aquellas con un espesor de la capa de LCMO tal que permite que el parámetro de orden superconductor atraviese las capas de LCMO y las capas de YBCO “se vean” (con una T_C mayor que la de su correspondiente tricapa), y como superredes “desacopladas” como aquellas con un espesor de la capa de LCMO para el que satura la T_C superconductor (al mismo valor que las tricapas o superposición de tricapas). Se tomarán como representativas de estos dos casos superredes con un espesor de LCMO de $N_M = 15$ c.u. como acopladas y de $N_M = 50$ c.u. como desacopladas. En la figura 4.20 se esquematiza sobre la gráfica de T_C frente al espesor de LCMO la transición entre superredes acopladas y desacopladas.

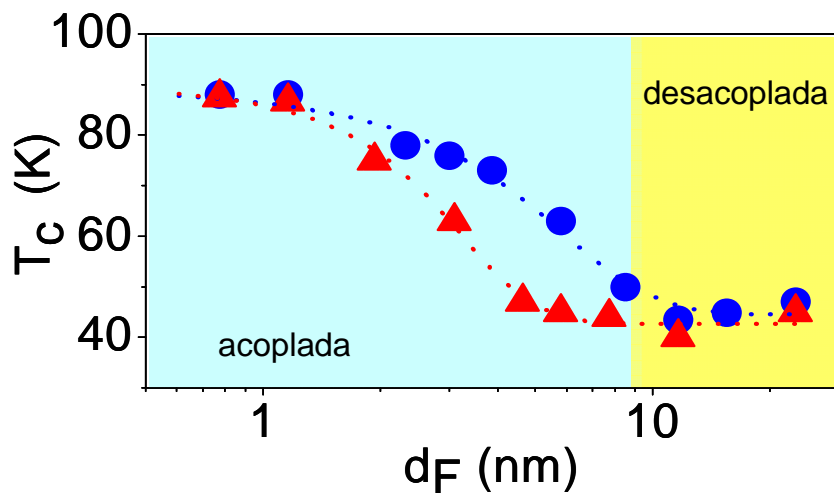


Figura 4.20. T_C frente al espesor de las capas de LCMO para superredes (círculos) y tricapas (triángulos) esquematizando el comportamiento de superredes acopladas, en las que hay una disminución de la T_C con el espesor de las capas magnéticas, y desacopladas, donde la T_C satura y se hace independiente del espesor del LCMO

De los ciclos de histéresis, obtenemos información adicional sobre el acoplo de las capas superconductoras a través de las capas magnéticas. Se han medido ciclos de histéresis con el campo aplicado paralelo a las interfases y a temperaturas por encima de la transición superconductor (55 y 70 K) y a $T = 5$ K. En la figura 4.21 se muestran ciclos de histéresis que se corresponden a los de superredes desacopladas ($N_M = 40$ c.u.) y acopladas ($N_M = 15$ c.u.). Los ciclos para la superred desacoplada se muestra en la figura 4.21 (a) y para la acoplada en la figura 4.21 (b) por encima de la transición superconductor (55 y 70 K respectivamente). Ambos ciclos muestran un comportamiento ferromagnético, con valores de imanación de saturación por encima de 200 emu/cm^3 , dentro del rango de lo reportado en películas delgadas de LCMO. El ciclo

para la superred desacoplada (a) muestra escalones que se corresponden con un grado de alineamiento antiparalelo de las imanaciones de las capas de LCMO. Las figuras (c) y (d) se corresponden con los ciclos por debajo de la temperatura de transición superconductor, $T = 5$ K para ambas superredes. La muestra acoplada (d) tiene un ciclo de histéresis característico de un superconductor. La superred desacoplada, por el contrario, muestra un ciclo de histéresis ferromagnético (figura 4.21 (d)). Esto se puede entender como resultado de la supresión del parámetro de orden superconductor (y por tanto de la corriente crítica) en las superredes desacopladas lo que da lugar a que el momento superconductor sea mucho menor, comparando con la superred acoplada en la que el momento magnético es del orden de $1,1 \cdot 10^{-3}$ emu. Por tanto, el acoplo de las capas superconductoras a través del material ferromagnético produce un aumento del momento magnético superconductor, como cabía esperar.

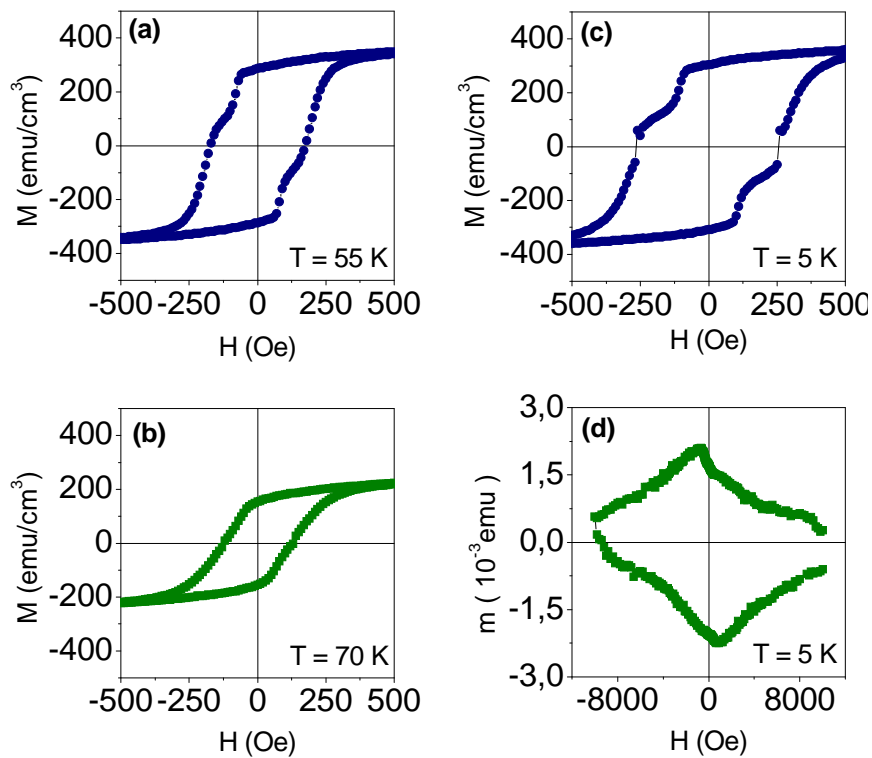


Figura 4.21. Ciclos de histéresis para las superredes con espesor de 12 c.u. de YBCO y (a) $N_M = 40$ c.u. (desacoplada) y (b) $N_M = 15$ c.u. (acoplada) por encima de la TC (55 y 70 K respectivamente), y (c) $N_M = 40$ c.u. (desacoplada), (d) $N_M = 15$ c.u. a $T = 5$ K.

Este resultado indica que gracias al efecto de proximidad F/S de escala larga que aparece en nuestro sistema LCMO/YBCO es posible acoplar las capas superconductoras, ya que para un espesor dado de espaciador ferromagnético, el parámetro de orden superconductor es capaz de atravesar el material ferromagnético

medio metálico, como se esquematiza en la figura 4.22, en contra de las predicciones teóricas existentes.

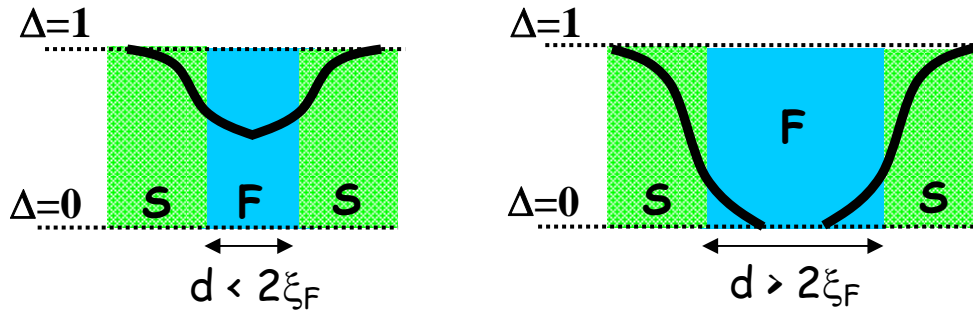


Figura 4.22. Esquema del acoplo / desacoplo de las capas superconductoras a través de las capas ferromagnéticas según en el espesor de estas: $d < 2\xi_F$ los superconductores se acoplan, y si $d > 2\xi_F$ los superconductores están desacoplados.

Se han propuesto distintos escenarios para explicar de forma teórica la posibilidad de un efecto de proximidad F/S, mediante la existencia de dominios en el material ferromagnético. Cuando se introduce la presencia de paredes de dominio en el material ferromagnético, es posible dar una explicación del efecto de proximidad F/S en nuestro sistema⁴⁴. Si los pares de Cooper penetran en el ferromagnético a través de las paredes de dominio se requieren espesores menores que la longitud de coherencia en el plano ($\xi_0 \sim 1.5$ nm). Los espesores de las capas ferromagnéticas que se han utilizado en nuestro sistema son de 10 – 20 nm, mayores que ξ_0 . Sin embargo, cerca de la transición superconductor, ξ_T diverge y puede ser mucho mayor, con lo que este mecanismo podría justificar el efecto de proximidad F/S en nuestro sistema.

Otra posibilidad es la existencia de correlaciones triplete en la interfase entre un ferromagnético medio metal y un superconductor, y que darían lugar a un efecto de proximidad F/S de escala larga⁴⁵⁻⁴⁷. Existen evidencias experimentales de superconductividad triplete para los rutenocupratos⁹. La superconductividad triplete tiene su origen en la simetría de la función de espín, siendo antisimétrica la función momento. Los tripletes no son sensibles al campo de canje, en particular las componentes con proyección $S_z = \pm 1$ en la dirección del campo, y la existencia de ferromagnetismo y superconductividad es posible, como se ha reportado para URhGe⁴⁸ o ZrZn₂⁴⁹. El condensado triplete puede decaer más despacio dentro de un ferromagnético en uniones F/S como resultado de una imanación no homogénea de la interfase^{45,46}, dando lugar a efectos de proximidad F/S en escalas largas. De hecho, recientemente Keizer y col. han encontrado un efecto Josephson de escala larga a través

de una barrera ferromagnética medio metálica que es consistente con estas correlaciones triplete⁵⁰.

Finalmente, hay otra posibilidad a considerar y es que la capa de LCMO que se utiliza en estos sistemas no tiene polarización de espín del 100%. De hecho, podría reflejarse en los valores de imanación reducida que se han encontrado para las capas más delgadas de LCMO en las superredes YBCO/LCMO. La polarización de espín depende fuertemente de los estados superficiales y la separación de fases o los efectos interfaciales pueden influir en el grado de polarización del LCMO en nuestras estructuras, lo que permitiría un efecto de proximidad F/S en escala larga⁵¹.

IV.4. Difusión de espines en interfases LCMO/YBCO.

La interacción entre ferromagnetismo y superconductividad presenta tres longitudes características: la longitud de coherencia superconductora, ξ_F , del metal ferromagnético debida al efecto de proximidad; la longitud para la difusión de espines; y la longitud de coherencia superconductora, ξ_S , dentro del material superconductor. Por tanto para estudiar la interacción entre ferromagnetismo y superconductividad en las interfases F/S es necesario examinar heteroestructuras con espesores de las capas individuales en el rango de estas longitudes características. Mediante el estudio de tricapas y superredes se ha determinado que la longitud de coherencia, ξ_F , dentro del ferromagnético sucede en una escala anormalmente larga; sin embargo para estimar la escala en la que la difusión de espines polarizados puede tener lugar se han propuesto las bicapas de YBCO/LCMO como el escenario ideal⁵².

Se han crecido distintas series de bicapas, alternando la secuencia de crecimiento. En todas ellas se ha mantenido fijo el espesor de la capa de LCMO en 40 c.u. y se ha variado el espesor de YBCO desde 1 a 40 c.u. Las bicapas crecidas tienen las secuencias de apilamiento: STO/LCMO/YBCO (S/L/Y), STO/YBCO/LCMO (S/Y/L).

En la figura 4.23 se presentan difractogramas de rayos x de ángulo bajo para las series de bicapas S/L/Y (a) y S/Y/L (b). Se pueden observar las oscilaciones de bajo ángulo, correspondientes al espesor total de la bicapa. Además, la anchura del pico de Bragg (001) del YBCO ($2\theta \sim 7.5^\circ$) aumenta a medida que su espesor disminuye. Mediante la fórmula de Scherrer se puede obtener el espesor de la capa de YBCO. Conocido el espesor total de la bicapa y el de la capa de YBCO, se calcula por

sustracción el correspondiente a la capa de LCMO. Hay que destacar que para un mismo espesor de la bicapa (correspondiente a idénticos espesores de las capas individuales) el número de oscilaciones debidas al espesor finito es menor en la secuencia de crecimiento S/Y/L que en S/L/Y. Esto significa una mayor rugosidad en las interfases en las bicapas S/L/Y que en las bicapas S/Y/L. Para investigar esto, se ha utilizado el programa de refinamiento SUPREX 9.0³⁸ y se ha encontrado que para las bicapas con una secuencia S/L/Y los valores de rugosidad, asociados a desorden de tipo escalón, son de aproximadamente 0.4 nm, por el contrario, las bicapas S/Y/L presentan una rugosidad de al menos el doble, 0.8 nm. Esto es debido al mayor desajuste entre los parámetros de red en el plano del YBCO ($a = 0.383$ nm, $b = 0.389$ nm) que del STO ($a = b = 0.390$ nm) con respecto al LCMO ($a = b = 0.387$ nm).

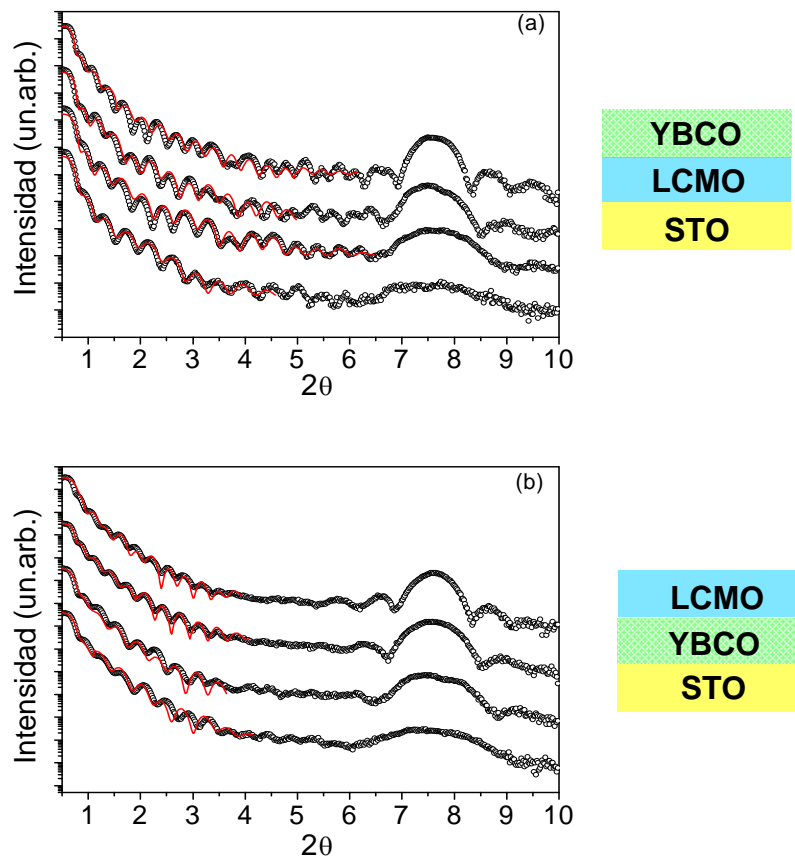


Figura 4.23. Difracción de rayos x de ángulo bajo para (a) bicapa con la secuencia de crecimiento STO/LCMO/YBCO, (b) bicapa STO/YBCO/LCMO. Las líneas representan los ajustes de los datos experimentales utilizando el programa SUPREX³⁸.

Para mejorar la calidad estructural de las capas de YBCO, en las bicapas con secuencia de crecimiento S/Y/L, se ha utilizado una capa buffer de 6 c.u. de PBCO,

isoestructural con el YBCO y cuya diferencia en los parámetros de red es menor del 1%. De esta forma, la capa de PBCO crece sobre el STO, relaja a sus parámetros de red y permite que la capa de YBCO crezca sin desorden asociado a la rugosidad interfacial, la secuencia de crecimiento es: S/P/Y/L. En la figura 4.24 se muestra un diagrama de difracción de rayos x de ángulo bajo para una serie de muestras S/P/Y/L, y la simulación con el programa SUPREX. Los valores de rugosidad obtenidos para esta serie, mediante el refinamiento de los datos experimentales ha arrojado valores similares a los obtenidos con la secuencia de crecimiento S/L/Y (0.4 nm), lo que favorece la comparación de las propiedades superconductoras de bicapas S/L/Y y S/P/Y/L con el mismo grado de desorden interfacial.

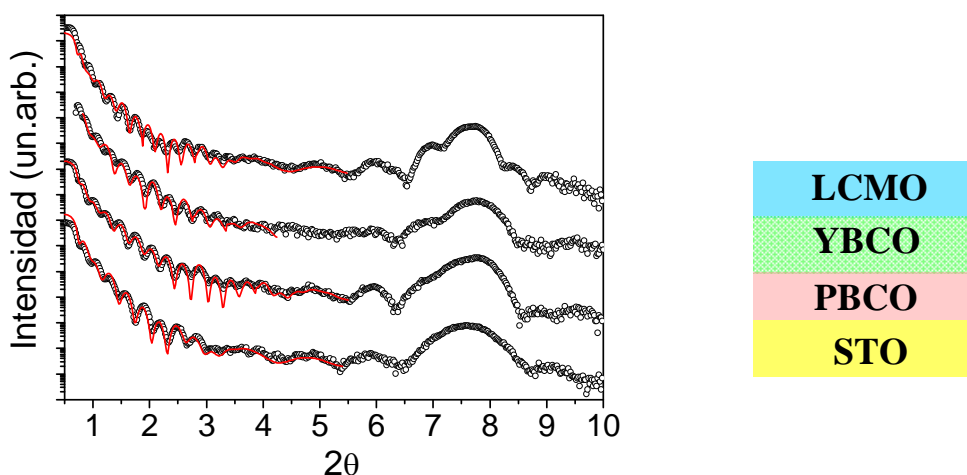


Figura 4.24. Difracción de rayos x de ángulo bajo para una bicapa con capa tampón de PBCO: STO/PBCO/YBCO/LCMO. Las líneas representan los ajustes de los datos experimentales utilizando el programa SUPREX.

En la figura 4.25 se muestran los ciclos de histéresis para las bicapas S/L/Y y S/P/Y/L, con espesor de YBCO de 8 c.u., y para su correspondiente tricapa. Se puede observar que la bicapa en la que el LCMO está crecido sobre el YBCO hay una depresión de la imanación de saturación, en comparación con las bicapas en las que el LCMO está crecido sobre el STO. Además se puede ver que la tricapa satura a un valor intermedio, con la imanación deprimida entre los valores M_s correspondientes a las dos series de bicapas S/L/Y y S/P/Y/L. El crecimiento de LCMO sobre el YBCO está acompañado de un aumento de la temperatura de Curie, que cambia de 208 K para las bicapas S/L/Y frente a 250 K para las bicapas S/P/Y/L. Este aumento de la T_c magnética asociado a la tensión epitaxial anisótropa que el YBCO le proporciona al

LCMO ya se ha observado con anterioridad y de hecho se ha propuesto como mecanismo para mejorar la transición ferromagnética del LCMO⁵³. Se puede descartar que la depresión en la imanación sea debida a la rugosidad interfacial (para ambas series de bicapas se ha medido el mismo valor), si no que podría estar asociado a fenómenos de separación de fases de la capa de LCMO debido al efecto de la tensión anisótropa que impone la capa inferior de YBCO^{54,55}.

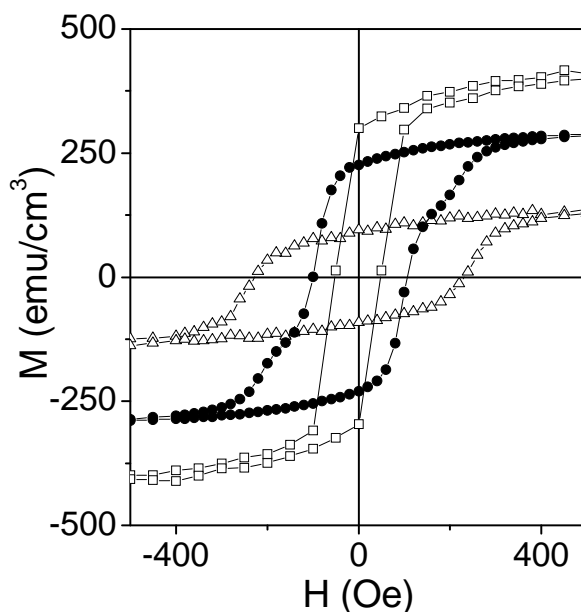


Figura 4.25. Ciclos de histéresis para una bicapa S/P/Y/L (triángulos abiertos), S/L/Y (cuadrados abiertos) y tricapa L/Y/L (círculos sólidos).

En la figura 4.26 se muestran mapas de espacio recíproco para las dos series de bicapas, con la capa de LCMO crecida sobre el STO o sobre el YBCO. Los mapas se han obtenido alrededor de la reflexión (321) de la capa de LCMO. Es posible determinar la posición del sustrato ya que las reflexiones $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del STO alrededor del pico (321) se resuelven claramente. Los picos con el mismo valor de Q_x (en unidades del espacio recíproco, $1/d$) se corresponden con materiales que tienen los mismos parámetros de red en el plano⁵⁶. Se ha elegido la reflexión de la $K\alpha_1$ en (321) del STO como referencia para cuantificar el desplazamiento del pico del LCMO como consecuencia del desajuste en los valores del parámetro de red. Para una capa de 40 c.u. de LCMO crecida sobre el STO, la reflexión (321) se encuentra en el mismo valor de Q_x que el STO, por lo que el parámetro de red es el mismo que el del sustrato ($a_{\text{STO}} = 0.390$ nm), y en consecuencia mayor que el del LCMO en volumen ($a_{\text{LCMO}} = 0.387$ nm), por lo que la capa de LCMO crecida sobre el STO está tensionada para espesores

de al menos 40 c.u. (15 nm). Sin embargo, cuando la película de LCMO está crecida sobre el YBCO, se observa un desplazamiento de la reflexión (321) del LCMO hacia valores Q_x mayores (menor parámetro de red), ya que la capa de LCMO crecida sobre YBCO soporta un campo de tensiones distinto que sobre STO. El LCMO sobre YBCO tiene un parámetro de red que se aproxima al del YBCO $b = 0.389$ nm.

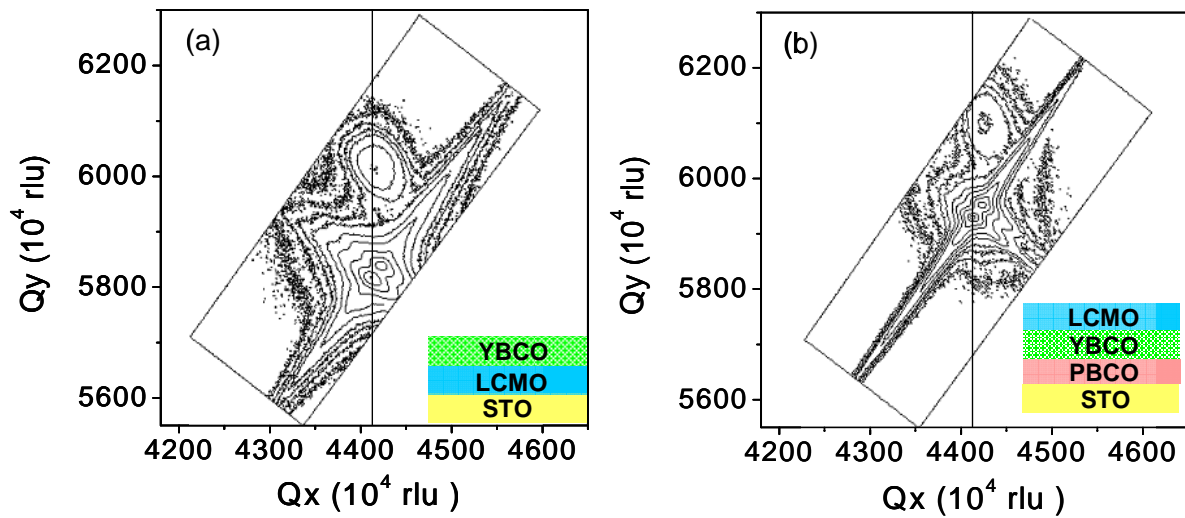


Figura 4.26. Mapas de espacio recíproco (RSM) medidos en la reflexión (321) de la capa de LCMO, para bicapas (a) STO/LCMO 40 c.u./YBCO 6 c.u. y (b) STO/PBCO 6 c.u./YBCO 6 c.u./LCMO 40 c.u. La línea punteada marca la reflexión de $K\alpha_1$ del STO, para apreciar el desplazamiento del pico de LCMO.

Por tanto, las capas de LCMO crecidas sobre STO o sobre YBCO presentan estructuras distintas, como se desprende de la diferencia de parámetros de red en el plano medidos mediante mapas de espacio recíproco. Existe una relación entre las diferentes propiedades magnéticas con la diferente estructura de la capa de LCMO, según esté crecida sobre el sustrato de STO, o sobre la capa de YBCO. Hemos visto que las capas crecidas sobre STO presentaban una mayor imanación de saturación (y menor T_{CM}), mientras que las crecidas sobre YBCO tienen una menor imanación (y mayor T_{CM}). Las capas crecidas sobre YBCO son por tanto magnéticamente inhomogéneas, ya que presentan un menor momento magnético debido a la separación de fases provocada por la tensión epitaxial anisótropa. Por tanto, las capas de LCMO superior e inferior no son ni estructural ni magnéticamente equivalentes.

En la figura 4.27 se muestran las curvas de resistencia frente a temperatura para las bicapas S/L/Y y S/P/Y/L. Se puede observar que ambas series de bicapas tienen la misma dependencia en la temperatura de transición superconductor al disminuir el

espesor del YBCO, sin embargo, las bicapas consistentes en S/P/Y/L muestran unas transiciones (en escala logarítmica) estrechas, mientras que las bicapas S/L/Y tienen una transición más ancha, que incluso se aprecia la aparición de un “hombro”, apuntando a una depresión de la superconductividad inhomogénea. Además, si se compara con los valores correspondientes de la T_C de ambas series de bicapas con los de tricapas y superredes de PBCO/YBCO, figura 4.27 (c), se puede observar que, la T_C también se ve disminuida en estas heteroestructuras cuando el espesor del YBCO se ve reducido^{57,58}, pero el decaimiento es mucho más rápido cuando se trata de heteroestructuras YBCO/LCMO^{59,60}. Además, la bicapas S/P/Y/L con una menor imanación, y por tanto menos homogéneas desde el punto de vista magnético, muestran T_C mayores que las correspondientes a la serie de bicapas S/L/Y en sus respectivos espesores (que magnéticamente son más homogéneas).

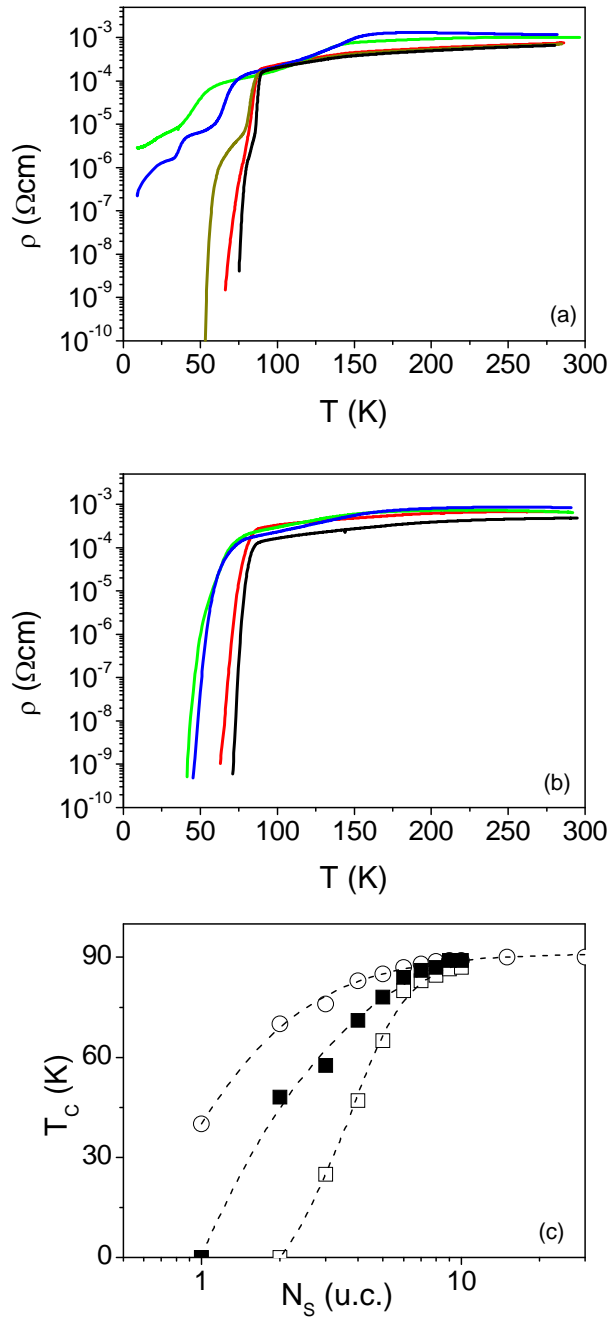


Figura 4.27. Curvas de resistencia frente a temperatura para distintos espesores de YBCO. La secuencia de crecimiento es: (a) STO/LCMO/YBCO y (b) STO/PBCO/YBCO/LCMO. El espesor de la capa de YBCO aumenta en la dirección en la que aumenta la T_c , siendo $N_s = 4, 5, 6, 8$ y 10 c.u. (c) Dependencia de la T_c con el espesor de YBCO para varias series de muestras: bicapas STO/LCMO/YBCO (cuadrados abiertos), bicapas STO/PBCO/YBCO/LCMO (cuadrados sólidos) y la tricapa de referencia STO/PBCO/YBCO/PBCO (círculos abiertos).

Cuando se compara la relación T_c/T_c^0 , donde T_c^0 es la temperatura crítica de tricapas P/Y/P, para bicapas y tricapas en función del espesor de YBCO (manteniendo fijo en 15 nm el del espaciador, PBCO o LCMO), como se muestra en la figura 4.28, se puede observar que es necesario el doble de espesor de YBCO para que las tricapas L/Y/L tengan la misma T_c que las bicapas S/L/Y. La T_c se recupera totalmente para un

espesor de 10 c.u. de YBCO en las bicapas, mientras que en las tricapas este espesor es de 20 c.u.. Además, teniendo en cuenta que la imanación de las bicapas S/P/Y/L es menor que la de las bicapas S/L/Y, que la T_C superconductor de las S/P/Y/L sea mayor que la de las bicapas S/L/Y para el mismo espesor de YBCO, significa que cuando la imanación no está deprimida es necesario un mayor espesor de la capa superconductor para alcanzar los mismos valores de T_C , de ahí que en el caso de las tricapas L/Y/L se necesite más del doble del espesor de YBCO para obtener el mismo valor de T_C que en las bicapas.

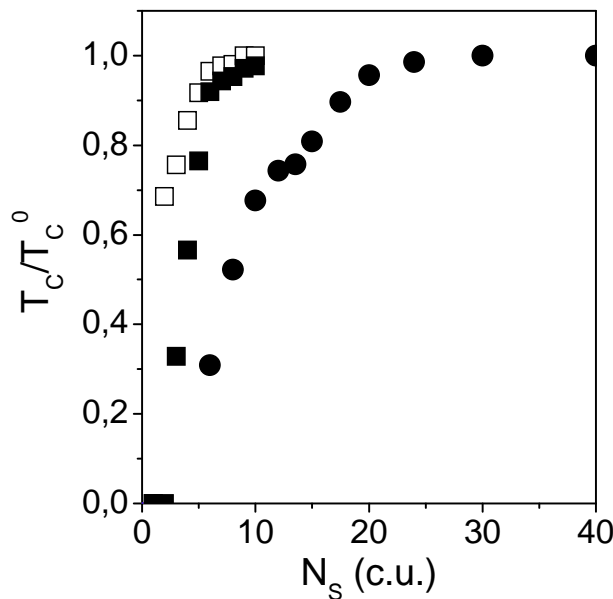


Figura 4.28. T_C normalizada a la temperatura crítica de las tricapas de referencia STO/PBCO/YBCO/PBCO de tricapas STO/LCMO/YBCO/LCMO (círculos sólidos), STO/PBCO/YBCO/LCMO (cuadrados abiertos) y bicapas STO/LCMO/YBCO (cuadrados sólidos) en función del espesor de YBCO.

Hasta ahora hemos visto que gracias al efecto de proximidad F/S, la superconductividad puede penetrar en el material ferromagnético, y dependiendo del espesor de las capas ferromagnéticas, producir un efecto de “acoplo” que lleva asociado un aumento de la T_C superconductor. Sin embargo, vamos a ver que en una escala de longitud distinta se produce una disminución de la T_C , debida a la difusión de espines polarizados de la capa ferromagnética en la capa superconductor. En primer lugar vamos a dar evidencias adicionales que apoyan la existencia del efecto de proximidad en bicapas con espesor pequeño de la capa de YBCO. Para ello vamos a utilizar una capa de PBCO crecida entre las capas de YBCO y LCMO, y que actuará como barrera

para la superconductividad (es decir, para el transporte de los pares de Cooper), suprimiendo en efecto de proximidad; pero que si permite el paso de electrones sencillos difundidos (provenientes de las capas ferromagnéticas) En la figura 4.29 se puede observar de la fotografía de STEM el alto grado de calidad estructural de estas tricapas con el espaciador de PBCO. Las interfases son abruptas y las capas son lisas sobre distancias laterales largas.

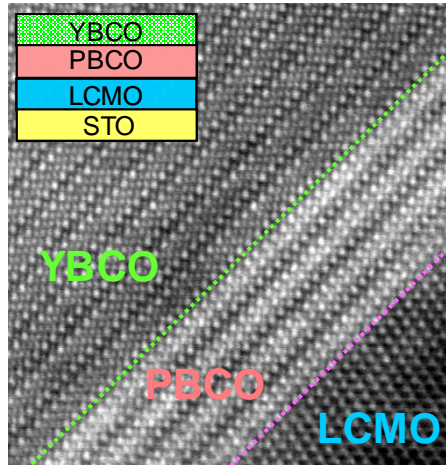


Figura 4.29. Fotografía de STEM de una bicapa con espaciador de 4 c.u. de PBCO. Las capas son lisas y las intercaras abruptas.

En la figura 4.30 se muestran las curvas de resistencia frente a temperatura para bicapas con capa de 6 c.u. de PBCO (símbolos sólidos) y sin ella (símbolos abiertos), para varios espesores de YBCO. Se puede observar que cuando se introduce la capa intermedia de PBCO, la T_C se recupera significativamente en las bicapas con un espesor de YBCO pequeño, de hecho, para 1 c.u. de YBCO la bicapa se hace superconductora, mientras que para la bicapa con 3 c.u. de YBCO hay un aumento de la T_C de $\Delta T_C \sim 8$ K. El hecho de que la T_C se recupere para las bicapas con espesor muy delgado de YBCO apunta a que existen diferentes mecanismos que suprimen la superconductividad en escalas muy pequeñas. Para las bicapas con un espesor mayor de YBCO, no se observa un aumento de la T_C . Esto es consistente con la existencia del efecto de proximidad F/S, ya que la transición superconductora está menos influenciada por la presencia de la capa magnética cuando el espesor de la capa superconductora es grande. De hecho, para capas de espesor mayor que 4 c.u. de YBCO, es decir, diez veces mayores que la longitud de coherencia superconductora $\xi_S(0)$ para el YBCO, no debería observarse una depresión de la T_C debida al efecto de proximidad, independientemente del espesor de

las capas ferromagnéticas. Por tanto no habría que esperar una depresión de la T_C debida al efecto de proximidad para espesores del YBCO mayores de 4 c.u.

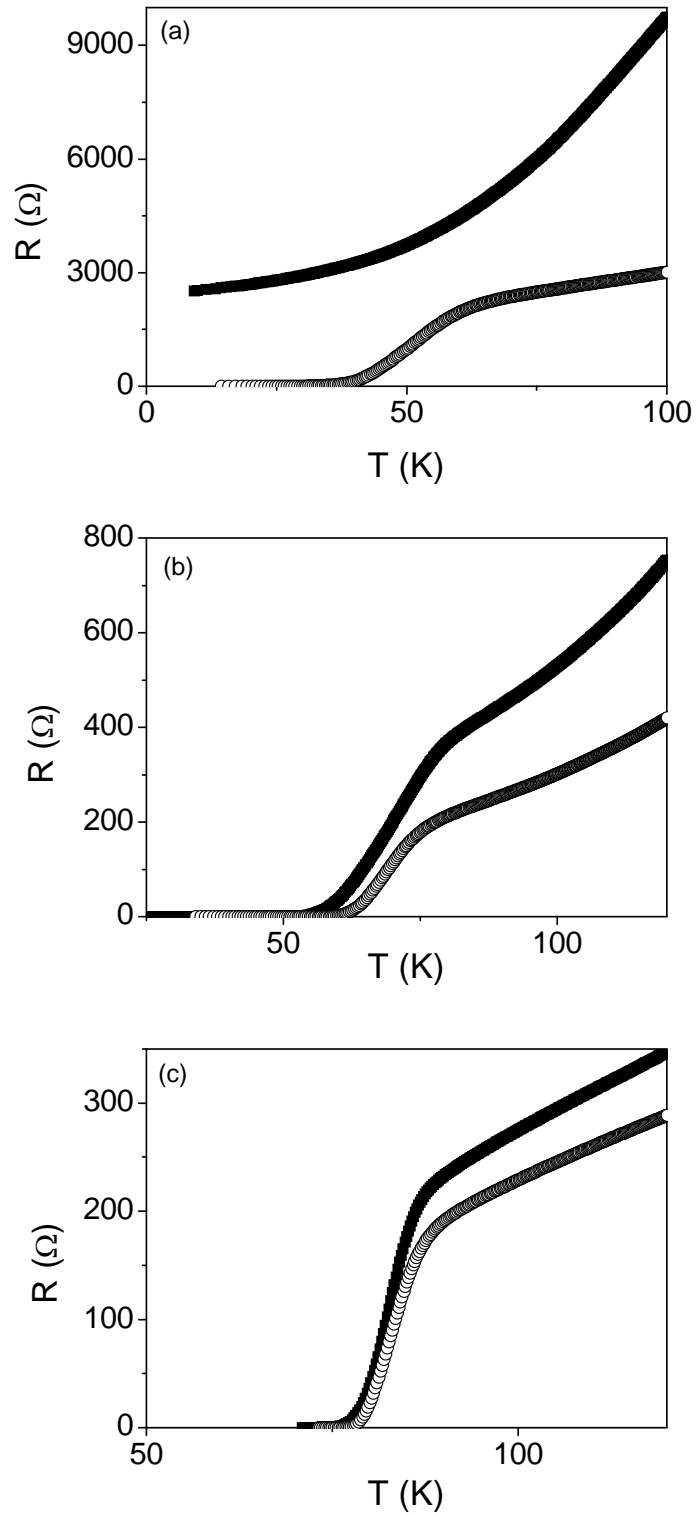


Figura 4.30. Curvas de resistencia frente a la temperatura para bicapas STO/PBCO/YBCO/LCMO (símbolos abiertos) y la misma muestra con una capa espaciadora de 6 c.u. de PBCO entre las capas F y S. Los espesores de YBCO son (a) 1 c.u., (b) 3 c.u. y (c) 5 c.u.

Si de la figura 4.28 nos centramos en la bicapa consistente en S/P/Y/L y reescalamos los datos de T_C/T_C^0 frente al espesor de la capa de YBCO, como se muestra en la figura 4.31 podemos observar que para 5 c.u. de YBCO hay un cambio de pendiente, sugiriendo que existe algún mecanismo adicional que suprime la T_C para espesores de YBCO pequeños. Por tanto, hemos encontrado indicaciones de efecto de proximidad que pueden provocar la disminución de la T_C para espesores pequeños de YBCO, aunque no se puede descartar que en la interfase se estén produciendo otros mecanismos, como la transferencia de carga, que pueden afectar a la superconductividad. Con la capa de PBCO intermedia se recupera la T_C para los espesores pequeños de YBCO, ya que por una parte desfavorece el efecto de proximidad y por otra parte limita la posible transferencia de carga, en caso de existir. Sin embargo, para espesores mayores de 5 c.u. de YBCO la T_C de bicapas y tricapas se deprime, aunque parece que el origen podría ser distinto: la ruptura de pares causada por la difusión de cuasipartículas con polarización de espín.

Se puede observar que la relación T_C/T_C^0 satura a un valor igual a la unidad para un espesor de la capa superconductora de 10 c.u., por tanto se puede estimar que la escala de longitud en la que T_C se recupera es de 10 c.u. de YBCO en el caso de las bicapas, mientras que para las tricapas es de 20 c.u., al menos el doble del espesor necesario para las bicapas, ya que en este caso el YBCO se encuentra rodeado, arriba y abajo, por capas ferromagnéticas.

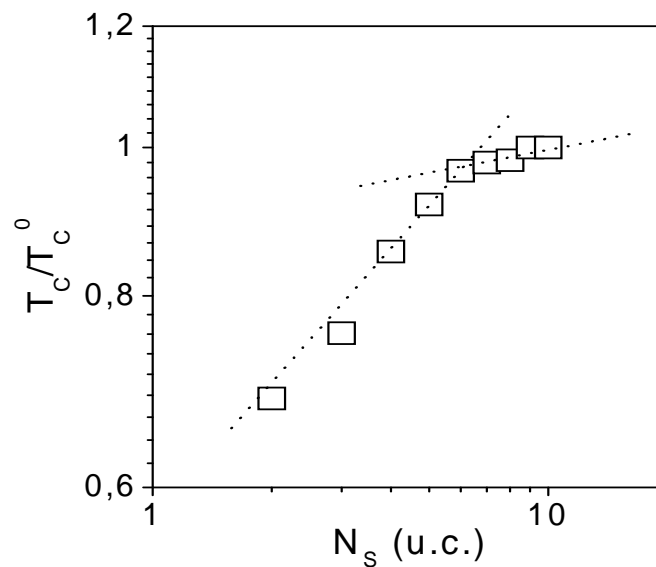


Figura 4.31. Representación en doble escala logarítmica de la T_C relativa correspondiente a las bicapa S/P/Y/L, mostrando un cambio en la pendiente en ~ 5 c.u.

Se han encontrado dos mecanismos que suprimen la superconductividad en la interfase de estructuras YBCO/LCMO. Por una parte, en una escala corta, para espesores de la capa de YBCO menores de 5 c.u., la depresión de la T_C está relacionada con el efecto de proximidad F/S, mientras que para espesores mayores se debe a la ruptura de pares en el YBCO causada por la inyección de espines polarizados desde las capas de LCMO. Además se deduce que la escala en la que la superconductividad se ve suprimida en el YBCO por la inyección de cuasipartículas con polarización de espín es de 10 c.u..

IV.5. Magnetorresistencia Gigante en Tricapas LCMO/YBCO/LCMO.

En este apartado se van a mostrar resultados relativos a la medida de magnetoresistencia gigante, con valores de hasta el 1600%, en heteroestructuras de óxidos, basadas en LCMO e YBCO. Veremos que esta magnetorresistencia es dependiente de la orientación relativa de la imanación de las capas ferromagnéticas (LCMO) que rodean a la capa superconductora (YBCO) como sucede en el caso más clásico de GMR en superredes metálicas⁶¹, pero además será necesario que el YBCO se encuentre en el estado superconductor para obtener picos de MR.

Para ello, se ha crecido una serie de tricapas, superredes y bicapas manteniendo fijo el espesor de la capa de LCMO en 40 c.u, y se ha variado el espesor de la capa de YBCO entre 4 y 15 c.u.

Las medidas de magnetotransporte se han realizado aplicando el campo magnético paralelo a las interfases. Los contactos, de plata evaporada, se encuentran en el plano de las capas, por lo tanto la geometría es tal que la corriente se aplica en el plano (CIP). Esta geometría la distribución de la corriente y del campo magnético a través de la estructura y además favorece que la resistencia de las capas delgadas sea algo superior que en la geometría perpendicular, en la que la resistencia de capas tan delgadas es muy baja. El barrido en campo magnético se efectuó entre +1T y -1T, y a temperaturas fijas a lo largo de la transición superconductora. En la figura 4.32 se muestra un esquema de la configuración de la medida.

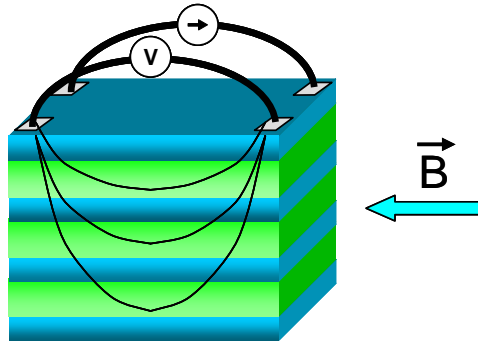


Figura 4.32. Esquema de la configuración de medida, con la corriente aplicada en el plano (CIP), los contactos de plata evaporada se encuentran sobre la superficie de la última capa, y se mide con cuatro puntas, por dos se inyecta la corriente, que atraviesa las capas, y por las otras dos se recoge la caída de potencial. El campo magnético se aplica paralelo a las interfases.

En la figura 4.33 (a) se muestra la transición superconductor de una tricapa [LCMO₄₀ c.u./YBCO₁₅ c.u./LCMO₄₀ c.u.], así como las temperaturas a las que se han realizado las medidas de magnetotransporte, desde el onset de la transición a 58 K hasta 52.75 K. En la figura 4.33 (b) se muestra los ciclos de $R(H)$, desde 58 K hasta 52.75 K de arriba hacia abajo en la figura. En estos ciclos se mide la resistencia mientras se varía el campo H , como en un ciclo de histéresis. Se pueden observar picos de magnetorresistencia (MR), es decir, un aumento de la resistencia en presencia de campo magnético, cuya altura relativa disminuye a medida que se aumenta la temperatura, es decir, según nos acercamos al estado normal del YBCO en esta tricapa. La altura relativa de los picos con respecto al fondo depende críticamente de la orientación paralela del campo magnético con respecto al plano de las interfases. Esto se debe a que la disipación debida a vórtices perpendiculares a las capas obscurece este efecto.

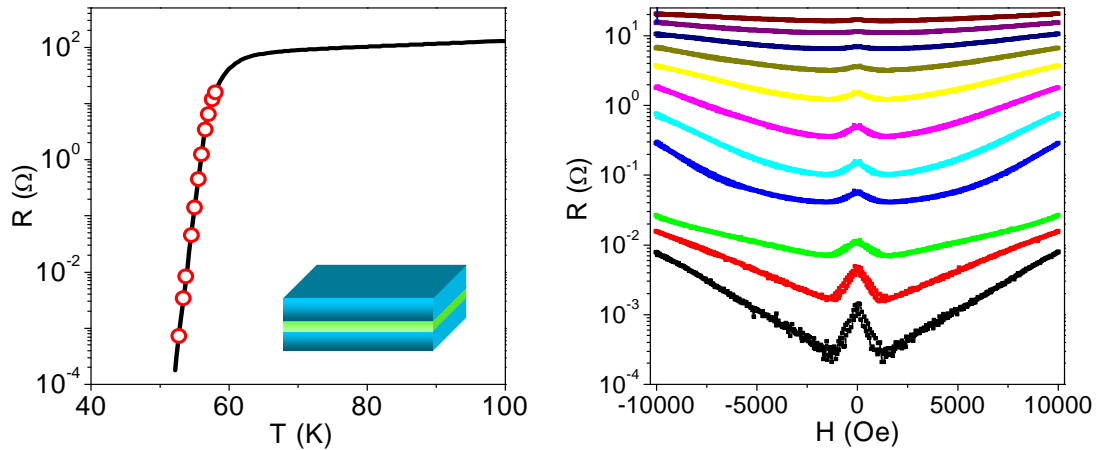


Figura 4.33. (a) Transición superconductora de la tricapa LCMO_{40} c.u./ YBCO_{15} c.u./ LCMO_{40} c.u. Los puntos marcan las temperaturas a las que se han realizado las medidas de magnetorresistencia. (b) medidas de magnetorresistencia a las distintas temperaturas de mayor (58 K) a menor (52.75 K) desde arriba hacia abajo. Se observan picos de MR a medida que se baja la temperatura.

Se han calculado los valores de MR observados de las curvas de $R(H)$, para lo cual se ha tomado para cada temperatura los valores correspondientes al máximo, R_{MAX} , y al mínimo, R_{MIN} , del pico de MR, tal y como se indica en la figura 4.34 (a), para una temperatura de 55 K. En la figura 4.34 (b) se muestran los valores de R_{MAX} y R_{MIN} obtenidos a lo largo de la transición superconductora (la flecha marca los correspondientes a $T = 55$ K). Se puede observar que la diferencia de estos valores se hace menor a medida que nos acercamos al onset de la transición, es decir se abandona el estado superconductor para pasar al estado normal. En la figura 4.34 (c) se representan los valores calculados del porcentaje de MR mediante la fórmula anexa, para determinadas temperaturas a lo largo de la transición superconductora. Se puede observar en primer lugar, que se han obtenido valores de hasta el 1600 %, para las temperaturas más bajas. Al aumentar la temperatura hacia el estado normal, los valores de MR disminuyen de forma exponencial, hasta que se encuentra suprimida cuando llegamos al onset de la transición, y que en la figura está marcado con una línea punteada. Esto demuestra que el efecto de MR que observamos está relacionado directamente con el estado superconductor del YBCO.

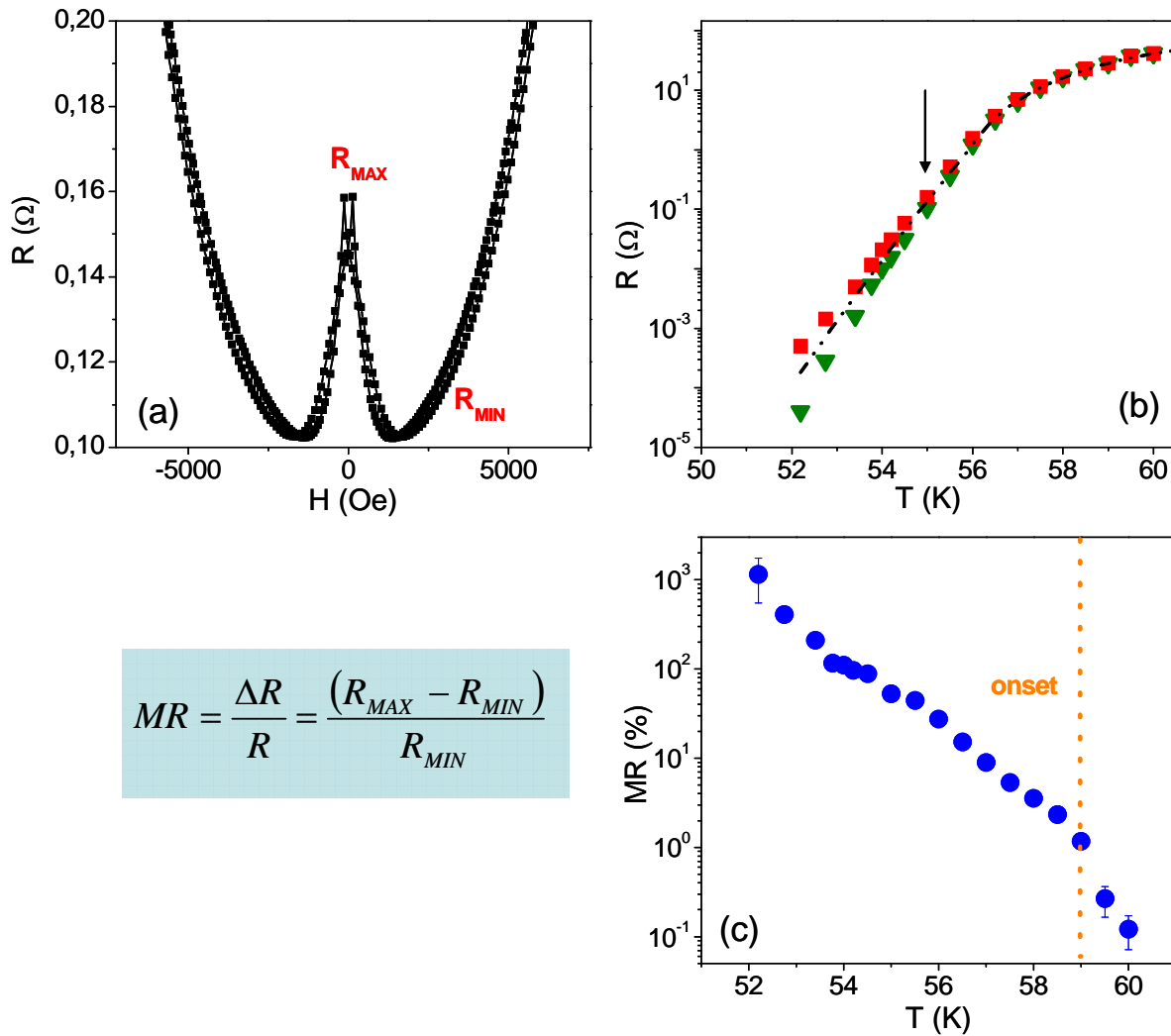


Figura 4.34. (a) Transición superconductor de la tricapa a campo cero (línea punteada). Los símbolos marcan la resistencia medida a cada temperatura cuando se barre en campo. Los cuadrados marcan el valor de la MR máxima y los triángulos la MR mínima. La flecha marca la temperatura, 55 K, correspondiente a la figura (b) donde se muestra el pico de magnetorresistencia medida, donde se han determinado los puntos de R_{MAX} y R_{MIN} aplicados en la fórmula para calcular la MR. (c) Evolución de la MR calculada frente a las temperaturas a las que se ha medido. Se observa una disminución abrupta para la T correspondiente al onset.

IV.5.1. Medidas Magnéticas.

De las medidas magnéticas para las superredes, veíamos la aparición de escalones en los ciclos de histéresis, que se explicaban como debidos a un cierto grado de alineamiento antiparalelo de las capas ferromagnéticas (ver la figura 4.20). En la figura 4.35 se muestra el ciclo de histéresis correspondiente a la tricapa [LCMO₄₀ c.u./YBCO₁₅ c.u./LCMO₄₀ c.u.] a una temperatura de 58 K, justo en el onset de la transición superconductor. Se puede observar la aparición una vez más de estos escalones característicos de un cierto grado de alineamiento antiferromagnético de las

capas de LCMO. Superpuesto se ha incluido una ampliación del ciclo $R(H)$ medido a 55 K y se observa que los escalones del ciclo de histéresis coinciden con los picos de la MR (marcado en la figura con unas barras).

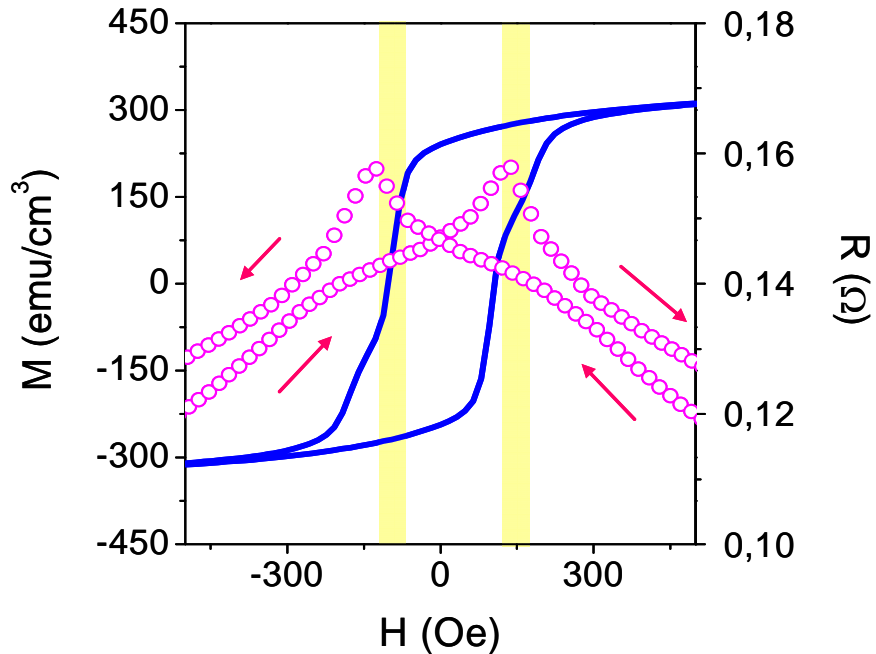


Figura 4.35. Ciclo de histéresis (línea) medido a 58 K, en el que se observan escalones, que coinciden con los picos de MR (círculos abiertos), marcados con unas barras verticales.

IV.5.2. Reflectometría de neutrones polarizados.

El grado de alineamiento antiferromagnético de las capas ferromagnéticas se ha investigado mediante medidas de reflectometría de neutrones polarizados (PNR). Estas medidas se han realizado en el reflectómetro POSYI de la *Intense Pulsed Neutron Source* del Laboratorio Nacional de Argonne (Illinois, Chicago). Estas medidas consisten en cuantificar la reflectividad incidente de neutrones polarizados paralelos (I^+) y antiparalelos (I^-) al campo aplicado, y que se pueden ajustar a un modelo que tiene en cuenta variaciones en la densidad de longitud dispersada química (nuclear) y magnética de la película⁶². La densidad SLD magnética es directamente proporcional a la imanación, de ahí la posibilidad de determinar el momento magnético de cada una de las capas ferromagnéticas. En la figura 4.36 se muestran medidas de reflectividad a dos campos 80 y 120 Oe, situados en el entorno del escalón del ciclo de histéresis. Las medidas se han realizado aumentando el campo después de saturar a $H = -5$ kOe.

Mientras que la serie de datos medida a $H = 80$ Oe presenta un alineamiento ferromagnético de las capas, a $H = 120$ Oe, el alineamiento de las capas es antiparalelo.

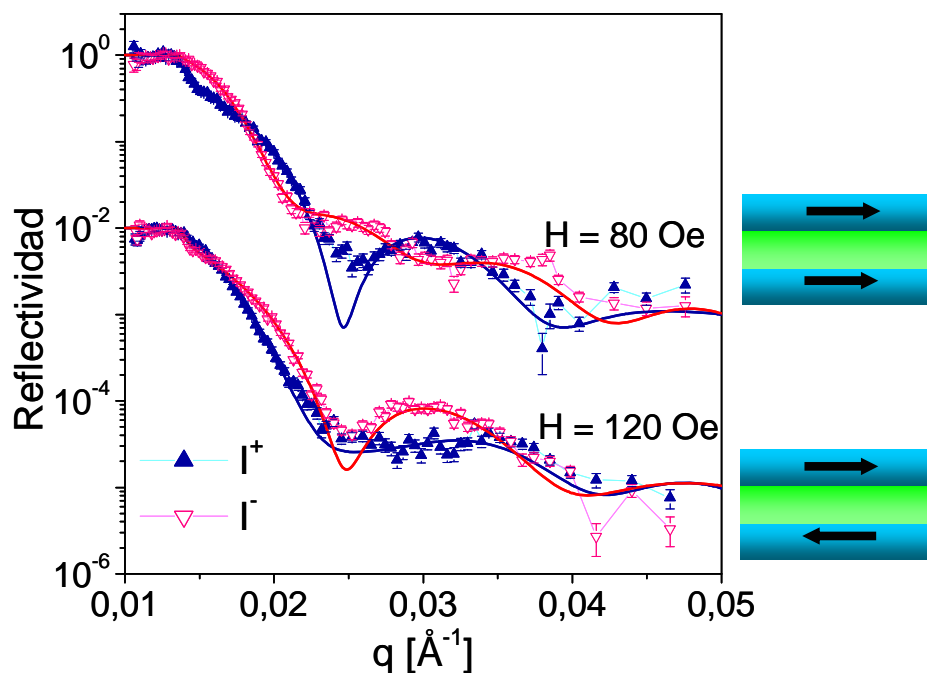


Figura 4.36. Reflectometría de neutrones polarizados, experimental (triángulos) y su ajuste (línea) como función del momento transferido q a 50 K. Los triángulos sólidos se refieren a los neutrones polarizados paralelos y los abiertos a los neutrones polarizados antiparalelos.

La figura 4.37 muestra la imanación de ambas capas en función del campo aplicado, e ilustra como la imanación de las capas se revierte a diferentes campos, creando una región (sombreada) con alineamiento antiferromagnético. Este comportamiento, que se observa a ambas temperaturas 50 y 58 K se debe probablemente a una mayor imanación de la capa de LCMO inferior con respecto a la capa superior, con lo que en presencia de un campo y debido a la energía Zeeman revierte antes la capa de mayor imanación. Este resultado está en buen acuerdo con la diferencia en la imanación de saturación medida en los ciclos de histéresis para bicapas con LCMO en la capa inferior (crecida sobre STO) o en la capa superior (crecida sobre YBCO) como consecuencia del diferente campo de tensión epitaxial (ver los ciclos de histéresis en la figura 4.25).

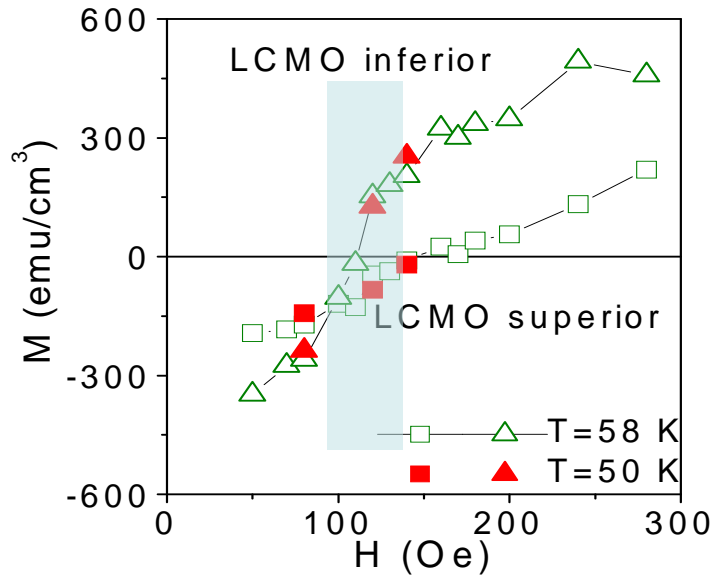


Figura 4.37. Imanación de cada capa individual como función del campo aplicado a 50 y 58 K. En el entorno de 100 Oe (marcado por una barra sombreada) se revierte la imanación de las capas.

IV.6. Magnetorresistencia en Superredes LCMO/YBCO.

También se ha encontrado el efecto de magnetorresistencia en superredes LCMO/YBCO. Se han realizado medidas de magnetotransporte a una serie de superredes, compuestas por 4 capas de LCMO con un espesor fijo de 40 c.u., y 3 capas de YBCO, en las que se ha variado el espesor, N_S . En la figura 4.38 (a) se muestran ciclos de histéresis para dos superredes con espesores de YBCO de 10 y 7 c.u., como representativas de la serie, y en las que se observan dos comportamientos bien diferentes. Mientras que el ciclo de histéresis correspondiente a la superred con espesor de YBCO de 10 c.u. es ferromagnético, el ciclo de la superred con 7 c.u. muestra escalones, propios de un acoplamiento antiferromagnético de las capas magnéticas. Se denota como FM la superred con 10 c.u. de YBCO y ciclo ferromagnético, y AFM la formada por 7 c.u. de YBCO y acoplamiento antiferromagnético. En las figuras 4.38 (b) y (c) se muestran las medidas de magnetotransporte correspondientes a estas superredes de 7 (AFM) y 10 (FM) c.u. de YBCO, respectivamente. Mientras que en la muestra que presenta un acoplamiento antiparalelo de las capas ferromagnéticas se miden picos de MR a distintas temperaturas, la superred con acoplamiento paralelo no muestra picos de MR. Este resultado es importante por que demuestra que el alineamiento antiparalelo de las capas es un ingrediente esencial para la MR, aunque hasta ahora desconocemos la

razón por la que para algunos espesores de YBCO las capas de LCMO muestran alineamiento FM o AFM.

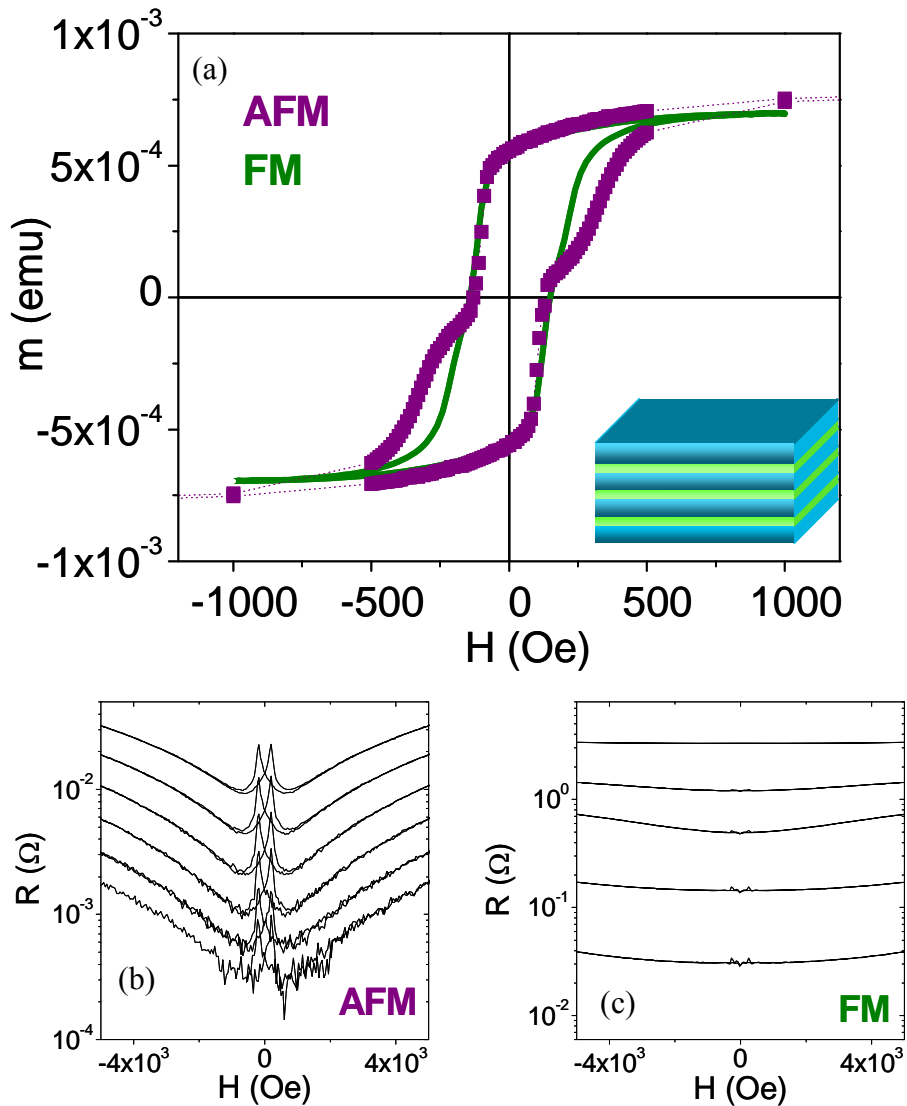


Figura 4.38. Ciclos de histéresis para superredes consistentes en 4 capas de LCMO y 3 de YBCO, con espesor de YBCO de 7 c.u. (símbolos) mostrando escalones y 10 c.u. (línea continua) mostrando un ciclo ferromagnético clásico. (b) Medidas de MR para la superred de 7 c.u. a temperaturas 41, 41.5, 42.5, 43 y 45.5 K, mostrando picos de MR. (c) Medidas de MR para la superred de 10 c.u. a temperaturas 47.5, 48.5, 49.5, 50.5 51.5 y 53.5 K, en las que no se observan picos de MR.

IV.7. Magnetotransporte en bicapas YBCO/LCMO.

Otro resultado de interés y que permite obtener información acerca del origen del fenómeno de la magnetorresistencia es la ausencia de picos en bicapas YBCO/LCMO. En la figura 4.39 (a) se muestra la transición superconductor para una

bicapa con un espesor de YBCO de 15 c.u., como representativa de la serie, donde se muestran las temperaturas a las que se han realizado las medidas de magnetorresistencia. En la figura 4.39 (b) se presentan las medidas de magnetotransporte en la que no se observa la presencia de picos de MR.

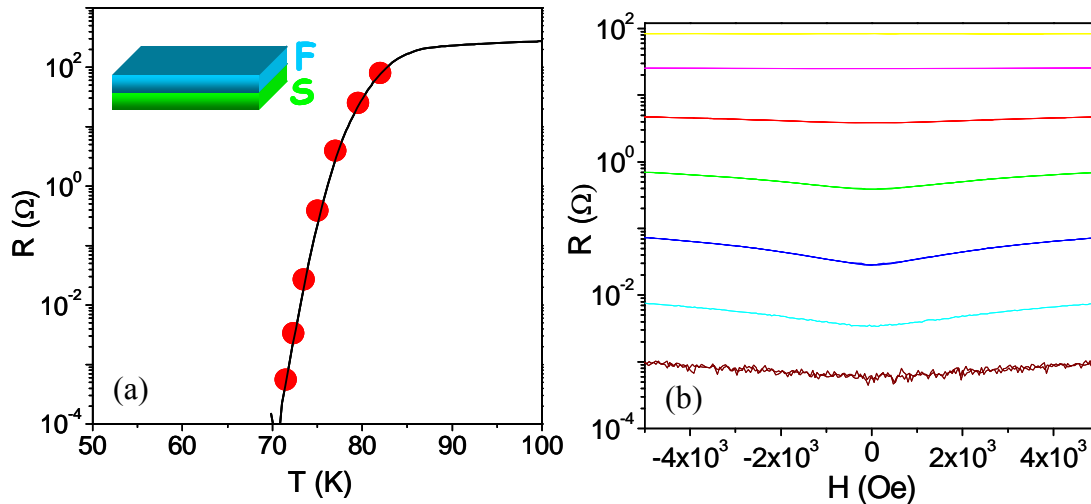


Figura 4.39. (a) Curva de transición superconductor (línea continua), donde se muestran las temperaturas a las que se han realizado medidas de MR. (b) De las medidas de magnetotransporte no se observan picos de MR.

Hemos visto que el efecto de la MR está presente en tricapas F/S/F y superredes F/S/F/S.../F, y que su origen está directamente relacionado con el alineamiento antiferromagnético de las capas de LCMO. Además, el estado superconductor del YBCO parece ser un ingrediente fundamental para el efecto magnetorresistivo, ya que en el estado normal no se miden picos de magnetorresistencia.

En lo que sigue se discute el posible origen de este fenómeno. Dependiendo de la naturaleza que provoque el cambio en la resistencia, se pueden definir varios tipos de magnetorresistencia: en la de *Lorentz*, los electrones de la superficie de Fermi se mueven en caminos tal que se minimiza la dispersión y por tanto la resistencia, sin embargo, si se aplica un campo magnético externo que les obliga a tomar otro camino, puede aumentar la dispersión y entonces el efecto es el de una magnetorresistencia positiva; la magnetorresistencia *anisotropa* (AMR), se debe a la interacción spin órbita y depende de la orientación relativa de la corriente y el campo; la magnetorresistencia *gigante* (GMR), que ocurre en heteroestructuras, depende de la orientación relativa de la imanación de las capas ferromagnéticas en superredes metálicas; la magnetorresistencia *túnel* (TMR): relacionada con el cambio de

orientación relativa de dos capas magnéticas separadas por un material aislante de espesor nanométrico y la magnetorresistencia *colosal* (CMR), relacionada con la presencia de una transición metal aislante en óxidos de metales de transición. En nuestro caso, la MR puede deberse a un cambio en la imanación de las capas, o bien a un cambio en la orientación relativa de las imanaciones de las capas entre sí. El primer caso correspondería a una magnetorresistencia de tipo anisótropo (AMR) y el efecto debería depender de la orientación del campo, es decir de la imanación, con respecto a la corriente que se inyecta. En el segundo caso, correspondería a un mecanismo de tipo de magnetorresistencia gigante (GMR), y debe ser por tanto independiente de la geometría de la corriente con respecto al campo.

En la figura 4.40 se muestran medidas con corriente perpendicular (I_{\perp}) y corriente paralela (I_{\parallel}) al campo magnético. Se puede observar que tanto la magnitud de los picos de MR, como la posición, son independientes del ángulo entre el campo y la corriente. Con esta medida se descarta que se trate de una magnetorresistencia anisótropa (AMR). De hecho, si la AMR fuese responsable de las medidas de MR, deberíamos haber medido estos picos en el caso de las bicapas, en contra de lo que se ha observado. Además, estas medidas descartan los vórtices como otra de las posibles fuentes de MR. Los vórtices de las capas superconductoras, creados por los campos de cierre de los dominios magnéticos (con paredes de Bloch) de las capas ferromagnéticas, se mueven según la fuerza de Lorentz al aplicar un campo magnético, lo que convierte su movimiento en muy resistivo. En particular, los vórtices perpendiculares a las interfases pueden provocar un gran cambio en la resistencia. Su movimiento, y en consecuencia su resistencia, dependerán de la dirección del campo magnético aplicado. Por tanto, si se obtiene igual valor de la MR para campo paralelo o perpendicular a la corriente, se descarta el movimiento de los vórtices como fuente de MR.

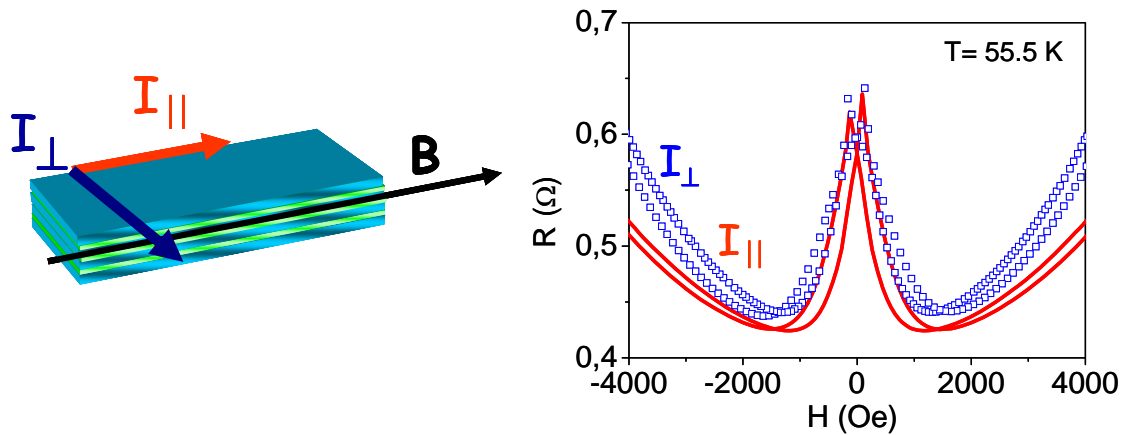


Figura 4.40. Esquema de las configuraciones tales que corriente y campo son paralelos o perpendiculares, con respecto a las interfaces. Medida de MR para $T = 55.5$ K, en la que se observa que los picos de MR se tienen la misma magnitud y posición para I_{\perp} e I_{\parallel} .

Por tanto, la MR que hemos medido tanto en tricapas como en superredes tiene algunos ingredientes comunes con la magnetorresistencia gigante (GMR) de las superredes metálicas: hemos medido valores muy altos, de hasta el 1600% para las tricapas, por lo que se trata de una magnetorresistencia gigante, es independiente de la dirección de la corriente, y depende de la orientación relativa de las capas ferromagnéticas⁶¹. Sin embargo, hay algunos aspectos no coincidentes con la GMR ordinaria, ya que para que la magnetorresistencia se produzca es necesario que la capa espaciadora, de YBCO, se encuentre en el estado superconductor. Además, el alineamiento paralelo o antiparalelo de las capas ferromagnéticas “mueve” la temperatura de transición superconductor. De modo que el fenómeno de MR tiene su origen en la modulación de la T_C superconductor con el campo magnético. Esto se puede entender de la siguiente manera: la resistencia de la tricapa (ver figura 4.34 (b)) es mayor cuando el alineamiento de las capas es antiparalelo (curva de cuadrados rojos en la fig. 5.7 (b)), que en la configuración paralela (curva de triángulos verdes), es decir, $R_{AFM} > R_{FM}$. De modo que, dada una resistencia en la curva de transición superconductor, la temperatura de transición superconductor será mayor cuando el alineamiento de las capas sea paralelo ($T_{c(FM)} > T_{c(AF)}$), contrariamente a lo reportado por Gu y colaboradores⁶³, que observan una menor T_C cuando el alineamiento de las capas es antiparalelo (en el caso de superconductores de baja T_C y metales de transición ferromagnéticos) tal y como predicen algunos cálculos teóricos^{64,65}. En nuestro sistema basado en heteroestructuras de óxidos ferromagnéticos y superconductores discutiremos la magnetorresistencia en el marco de la teoría de *acumulación de spin* de Maekawa y colaboradores⁶⁶, en la que se considera una unión F/S/F, tal y como se muestra en la

figura 4.41. Si las capas F están alineadas paralelamente, la corriente pasa de una capa F1 a la otra capa F2, atravesando la capa S, sin que se produzca acumulación de espines en la capa superconductora. Sin embargo, cuando las capas están alineadas antiparalelamente, se produce una acumulación de espines en la capa superconductora, ya que la corriente que proviene de la capa F1 tiene espines con una orientación contraria a la de la capa F2.

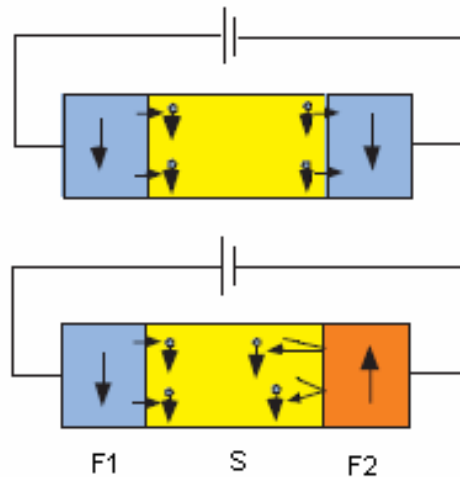


Figura 4.41 Esquema, tomado de la referencia 67, correspondiente a una estructura F/S/F en el que para un alineamiento antiparalelo de las capas ferromagnéticas se crea una densidad de espines en la capa superconductora.

Además, en el caso de que las capas ferromagnéticas sean medio-metálicas, como sucede con el LCMO, la mayoría de los espines inyectados desde F1 a través de la capa superconductora serán “rechazados” por la capa F2, por lo que se producirá una acumulación de una orientación de espines en la capa superconductora. Estos espines se comportan esencialmente como cuasipartículas superconductoras, lo que da lugar a una reducción del gap superconductor, es decir, se produce una disminución de la T_C superconductora en la configuración antiparalela, y por tanto, un aumento de la resistencia para una temperatura dada. El efecto MR se produce en la medida en que los espines inyectados desde una de las capas ferromagnéticas conserva memoria de su orientación de espín, es decir, si el espesor de la capa superconductora es menor que la longitud de difusión de espines. Hay que tener en cuenta que la longitud de difusión de espines en un superconductor puede ser muy larga, especialmente a baja temperatura, donde existe una baja densidad de excitaciones y cuasipartículas que pudieran revertir el espín. Si el superconductor se encuentra en el estado normal, la longitud de difusión de espines coincide con el tiempo de dispersión para el volteo de los espines (“spin flip”

scattering), τ_{SF} , que es mucho más corto⁶⁸. En el caso de las tricapas, hemos visto que espesores mayores de 30 nm de YBCO no se miden picos de MR, lo que apunta a que este sería el límite superior para la difusión de espines.

Hay que tener en cuenta que en nuestro experimento la corriente está en el plano (CIP), y el transporte de espines polarizados es más complicado que en el caso de la corriente paralela (CPP). En nuestro caso, la corriente fluye en el plano de las capas, y por tanto la difusión de espines desde la capa de LCMO a la capa de YBCO puede deberse a la “auto-difusión” o de la dispersión de electrones dentro de las capas ferromagnéticas. Teniendo en cuenta que el LCMO es un metal relativamente malo y que a lo largo de la transición, que es donde se miden los picos de MR, la resistencia es finita, parte de la corriente pasará a través de las capas ferromagnéticas, donde los portadores serán dispersados a la capa superconductor. Los electrones atravesarán la interfase y serán dispersados de nuevo por la otra capa ferromagnética si el alineamiento es antiparalelo, tal y como se esquematiza en la figura 4.42. Por lo tanto, el alineamiento antiparalelo dará lugar a una acumulación de espines en la capa superconductor en la interfase S/F, lo que puede reducir la T_C (mayor resistencia para una temperatura dada).

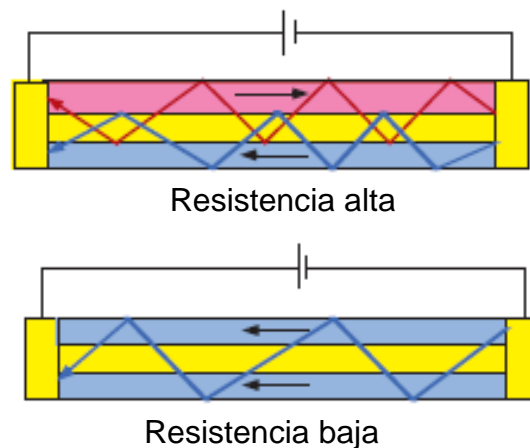


Figura 4.42. Esquema de la dispersión de los electrones en una estructura F/S/F en la geometría CIP⁶⁷. Si la orientación de las imanaciones de las capas F es antiparalela la resistencia es alta, mientras que en la orientación paralela, la resistencia disminuye.

Por debajo de la T_C , la resistencia es cero, y la corriente fluirá enteramente a través del superconductor, por lo que el efecto magnetorresistivo no se observa.

IV.8. Conclusiones

Con el objeto de investigar la interacción entre ferromagnetismo y superconductividad se han estudiado distintas heteroestructuras basadas en óxidos superconductores (YBCO) y ferromagnéticos (LCMO). Se ha establecido la presencia simultánea de ferromagnetismo y superconductividad en distintas series de superredes YBCO/LCMO, y se ha investigado la interacción entre ambos fenómenos mediante la reducción de la temperatura de transición superconductora al variar tanto el espesor de YBCO (para espesor de LCMO fijo), como de LCMO (para espesor de YBCO fijo). Se ha determinado la longitud en la que el parámetro de orden superconductor penetra dentro del material ferromagnético, es $\xi_F = 5$ nm. Esta escala es mucho mayor que la que prevee la teoría de efecto de proximidad F/S. De hecho, no debería existir efecto de proximidad si el superconductor se encuentra en contacto con un material ferromagnético y medio metálico, ya que la reflexión de Andreev no es posible en la interfase. Por tanto, hemos encontrado un sistema en el que parece haber un efecto de proximidad de escala larga, y que además es compatible con las predicciones teóricas que tienen en cuenta las correlaciones triplete en las interfases F/S, que no se ven afectadas por el campo de canje del material ferromagnético, lo que proporciona una explicación para este efecto de proximidad F/S de escala anormalmente larga.

Además se ha visto que, puesto que la escala en la que la superconductividad pervive dentro del material ferromagnético es larga, es posible construir heteroestructuras en las que el parámetro de orden superconductor se acople entre capas de YBCO a través de las capas del material ferromagnético.

Se han encontrado dos mecanismos para la depresión de la temperatura superconductora en la interfase F/S. En una escala de longitud corta (para un espesor de YBCO menor que 5 c.u.) la depresión de la T_C se puede atribuir al efecto de proximidad F/S, mientras que para longitudes mayores se debería a la ruptura de pares provocada por la difusión de portadores con polarización de espín que penetran desde las capas ferromagnéticas a las superconductoras.

De la dependencia de la T_C de las heteroestructuras F/S con el espesor de la capa superconductora se ha podido estimar que la escala de longitud para la depresión de la superconductividad producida por la difusión de cuasipartículas con polarización de espín dentro de las capas de YBCO es de 10 celdas unidad.

Hemos medido valores de magnetorresistencia (MR) de hasta el 1600 % en tricapas F/S/F basadas en YBCO y LCMO. Se ha descartado la magnetorresistencia anisótropa (AMR) como origen de la MR medida, ya que al aplicar el campo en dirección perpendicular y paralela a la corriente se han medido valores, y posiciones, análogas de los picos de MR. Sin embargo, la MR que se ha medido en nuestro experimento tiene muchos de los ingredientes de la magnetorresistencia gigante (GMR) de las superredes metálicas: no depende de la dirección de la corriente y depende de la orientación relativa de las capas ferromagnéticas. Sin embargo, la MR sólo ocurre por debajo de la temperatura de onset de la superconductividad del YBCO, toma valores máximos cuando nos encontramos a una temperatura igual a la temperatura crítica superconductora ($R=0$), y disminuye hasta anularse a medida que nos acercamos a la temperatura del onset. En el caso de bicapas, no se han encontrado picos de MR, lo que nos ha permitido descartar que se trate de una MR debida a las capas individuales de LCMO. Esto permite eliminar la magnetorresistencia colosal (CMR) como posible fuente de la magnetorresistencia medida. Hemos discutido nuestros resultados en el marco de la teoría de acumulación de espines de Maekawa y col.⁶⁶, en la que si las imanaciones de las capas ferromagnéticas tienen orientación antiparalela, se produce un desequilibrio en la densidad de espines en el superconductor para corrientes perpendiculares a las interfases, lo que reduce el gap superconductor, aumentando la resistencia.

IV.9. Referencias

- [1] V. L. Ginzburg, . *Eksp. Teor. Fiz* **31**, 202 [*Sov. Phys. JETP* **4**, 153 (1957)].
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, "Theory of Superconductivity", *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [3] D. Saint-James, D. Sarma, E. Thomas, "Type II Superconductivity", Pergamon, NY, 1969.
- [4] P. W. Anderson, H. Suhl, *Phys. Rev.* **116**, 898 (1959).
- [5] M. B. Maple, O. Fischer, *Superconductivity in Ternary Compounds II, Topics in Current Physics*. Ed Springer-Verlag, Berlin 1982.
- [6] K. H. Müller, V. N. Narozhnyi, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 943 (2001).
- [7] L. N. Bulaevskii, A. I. Buzdin, M. L. Kúlic, S. V. Panjukov, *Adv. Phys.* **34**, 175 (1985).
- [8] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. K. W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, *Nature* **406**, 587 (2000).
- [9] D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J. P. Brison, E. Lhotel, C. Paulsen, *Nature* **413**, 613 (2001).
- [10] A. I. Larkin, Y. N. Ochinnikov, *Sov. Phys. JETP* **20**, 762 (1964).
- [11] P. Fulde, R. A. Ferrell, *Phys. Rep.* **135**, A550 (1964).
- [12] I. W. Sumarlin, S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng, Z. Y. Li, W. Jiang, R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2228 (1992).
- [13] T. Nachtrab, D. Koelle, R. Kleiner, C. Benhard, C. T. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 117001 (2004).
- [14] P. S. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
- [15] G. Deutscher y P. S. De Gennes, *Superconductivity* vol. 2 (Dekker, New York) 1969.
- [16] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962).
- [17] A. F. Andreev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **46**, 1823 [*Sov. Phys. JETP* **24**, 1019].
- [18] B. Panetier, H. Courtois, *J. Low Temp. Phys.* **118**, 599 (200)
- [19] C. W. Beenakker, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 731 (1997).
- [20] M. J. M. de Jong, C. W. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1657 (1995).

- [21] R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. Coey, *Science* **282**, 85 (1998).
- [22] G. Deutscher, D. Freiberg, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 487 (2000)
- [23] T. Yamashita, S. Takahashi, S. Maekawa, *Phys. Rev. B.* **68**, 174504 (2003).
- [24] T. Yamashita, H. Imamura, S. Takahashi, S. Maekawa, *Phys. Rev. B.* **67**, 94515 (2003).
- [25] G. Deutscher, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 109 (2005).
- [26] A. I. Buzdin, M. Y. Kuprianov, *JETP Lett.* **52**, 487 (1990).
- [27] Z. Radovic, M. Leidvrij, L. Dobrosaljeciv-Grujic, A. I. Buzdin, J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **44**, 759 (1991).
- [28] J. S. Jiang, D. Davidovic, D. H. Reich, C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 314 (1995).
- [29] V. Mercialdo, C. Affanasio, C. Coccorese, L. mariato, S. L. Prischepa, M. Salvato, *Phys. Rev. B* **53**, 14040 (1996).
- [30] Y. Obi, M. Ikebe, T. Kubo, H. Fujimori, *Physica C* **317**, 149 (1999).
- [31] A. S. Sidorenko, V. I. Zdravkov, A. A. Prepelitsa, C. Helbig, Y. Luo, S. Grell, M. Schreck, S. Klimm, S. Horn, L. R. Tagirov, R. Tidecks, *Ann. Phys.* **12**, 37 (2003).
- [32] I. A. Garifullin, *J. Magn. Magn. Mater.* **240**, 571 (2002); I. A. Garifullin, D. A. Tikhonov, N. N. Garifyanov, L. Lazar, Yu V. Goryunov, S. Ya. Khlebnikov, L. R. Tagirov, K. Westerholt, H. Zabel, *Phys. Rev. B* **66**, R020505 (2002).
- [33] Th. Mühge, N. N. Garifyanov, Yu V. Goryunov, G. G. Khaliullin, L. R. Tagirov, K. Westerholt, I. A. Garifullin, H. Zabel, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1857 (1996).
- [34] L. Lazar, K. Westerholt, H. Zabel, L. R. Tagirov, Yu V. Goryunov, N. N. Garifyanov, I. A. Garifullin, *Phys. Rev. B* **61**, 3711 (2000).
- [35] M. Vélez, M. C. Cyrille, S. Kim, J. L. Vicent, I. K. Schuller, *Phys. Rev. B* **59**, 14659 (1999).
- [36] H. K. Wong, B. Y. Jin, H. Q. Yang, J. B. Ketterson, J. E. Hilliard, *J. Low. Temp. Phys.* **63**, 307 (1986).
- [37] M. Varela, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, S. J. Pennycook, J. Santamaría, *Phys. Rev. B* **66**, 134517 (2002).
- [38] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **45**, 9292 (1992).

- [39] A. Carrington, A. P. Mackenzie, C. T. Lin, J. R. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2855 (1992).
- [40] M. Bibes, Ll. Balcells, S. Valencia, J. Fontcuberta, M. Wojcik, E. Jedryka, S. Nadolski, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 67210 (2001).
- [41] T. Terashima, K. Shimura, Y. Bando, Y. Matsuda, A. Fujiyama, y S. Kumiyama, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1362 (1992).
- [42] Z. Radovic, L. Dobrosavljevic-Grujic, A. I. Buzdin and J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **38**, 2388 (1988). Z. Radovic, M. Ledvij, L. Dobrosavljevic-Grujic, A. I. Buzdin and J. R. Clem, *Phys. Rev. B* **44**, 759 (1991).
- [43] N. C. Yeh, R. P. Vasquez, C. C. Fu, A. V. Samilov, Y. Li and K. Vakili, *Phys. Rev. B* **60**, 10522 (1999).
- [44] R. Melin, S. Peysson, *Phys. Rev. B* **68**, 174515 (2003).
- [45] F. S. Bergeret, A. F. Volkov, K. B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4096 (2001).
- [46] A. F. Volkov, F. S. Bergeret, K. B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 117006 (2003).
- [47] M. Eschrig, J. Kopu, J. C. Cuevas, G. Schön, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 137003 (2003).
- [48] K. Ihida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, Y. Maeno, *Nature* **396**, 658 (1998).
- [49] C. Pfleiderer, M. Uhlarz, S. M. Hayden, R. Vollmer, H. Von Lohneysen, N. R. Bernhoeft, G. G. Lonzarich, *Nature* **412**, 58 (2001).
- [50] R. S. Keizer, S. T. B. Goennenwein, T. M. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, A. Gupta, *Nature* **439**, 825 (2006).
- [51] M. J. M. de Jong, C. W. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1657 (1995).
- [52] S. Soltan, J. Albrecht and H. –U. Habermeier, *Phys. Rev. B* **70**, 144517 (2004).
- [53] Z. Q. Yang, R. Hendrikx, J. Aarts, Y. Qin, H. W. Zandbergen, *Phys. Rev. B* **67**, 24408 (2003).
- [54] K. H. Ahn, T. Lookman, A. R. Bishop, *Nature* **428**, 401 (2004).
- [55] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [56] P. F. Fewster. “*X ray scattering from semiconductors*”, London Imperial College Press, 2nd Edition, (2005).
- [57] M. Varela, Z. Sefrioui, D. Arias, M.A. Navacerrada, M. Lucía, M.A. López de la Torre, C. León, G.D. Loos, F. Sanchez-Quesada, J. Santamaría, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3936 (1999).
- [58] M. Varela, W. Grogger, D. Arias, Z. Sefrioui, C. León, C. Ballesteros, K. M. Krishnan, J. Santamaría *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5156-5159 (2001).

- [59] V. Peña, Z. Sefrioui, D. Arias, C. León, J. L. Martínez and J. Santamaría. *Eur. Phys. Jour. B* **40**, 479 (2004).
- [60] V. Peña, Z. Sefrioui, D. Arias, C. Leon, J. Santamaria, M. Varela, S. J. Pennycook, and J. L. Martinez. *Phys. Rev. B* **69**, 224502 (2004).
- [61] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [62] G. P. Felcher, RO Hilleke, RK Crawford, J. Haumann, R. Kleb, G. Ostrowski. *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 609 (1987).
- [63] J. Y. Gu, .-Y. You, J. S. Jiang, J. Pearson, Ya. B. Bazaliy, S. D. Bader. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 267001 (2002).
- [64] L. R. Tagirov, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2058 (1999).
- [65] A. I. Buzdin, A. V. Vedyayev, N. V. Ryzhanova, *Europhys. Lett.* **48**, 686 (1999).
- [66] S. Takahashi, H. Imamura, S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3911 (1999).
- [67] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- [68] S. Takahashi, T. Yamashita, H. Imamura, S. Maekawa, *J. Magn. Magn. Mater* **240**, 100 (2002).

Conclusiones

Este trabajo ha consistido en la caracterización de dos sistemas en los que las interfases juegan, a priori, un papel decisivo en sus características tanto estructurales como físicas. Por una parte hemos estudiado el efecto que la tensión epitaxial tiene sobre la separación de fases en las manganitas, mediante el crecimiento, caracterización, y medida de sus propiedades físicas. Por otra parte se han estudiado diversas estructuras combinando materiales ferromagnéticos y superconductores con el fin de investigar la interacción entre fenómenos cooperativos antagónicos en las interfases.

- *Crecimiento y Caracterización de Películas Delgadas de Manganita. Tensión Epitaxial y Separación de Fases.*

Se han presentado resultados de la caracterización estructural de películas delgadas de LCMO sobre diferentes sustratos. Las películas delgadas se han crecido mediante pulverización catódica de alta presión de oxígeno y alta temperatura, mostrándose ésta como una técnica ideal que permite crecer películas delgadas con control de espesores nanométricos. Se ha observado como la calidad estructural, en términos de epitaxia, rugosidad, relajación y aparición de defectos, etc., depende del sustrato, y como las propiedades de transporte dependen de las condiciones de epitaxia, así como del tipo de tensión (tracción o compresión) que se propaga del sustrato a la película. Hemos observado que el mecanismo de crecimiento de las películas está determinado por el tipo de tensión. Para grados de desajuste pequeños las películas de LCMO crecen de forma bidimensional y superan su espesor crítico acomodando defectos en la estructura, mientras que para grados de desajuste mayores el LCMO crece de forma tridimensional. Las películas crecidas bajo tensión de tracción (STO) muestran una temperatura de transición metal-aislante y una temperatura de

Curie menores que las correspondientes a la manganita en volumen. El análisis composicional muestra que la estequiometría de las películas se corresponde con la nominal del material de partida. Estas películas no muestran ningún tipo de separación de fases química. Tampoco existe ningún tipo de segregación electrónica, siendo la valencia promedio del Mn de +3.3 como corresponde con la estequiometría del compuesto. En el caso de las películas crecidas en condiciones de tensión de compresión (SLAO) hemos observado que las propiedades magnéticas y de transporte dependen ligeramente del espesor, pero se aproximan a las correspondientes a la manganita en volumen. Analizando la composición a escala atómica no se observa segregación química, pero si es posible medir una modulación en el estado de oxidación del Mn, que varía de +3.6 a +3.0, consistente con una separación de fases electrónica: regiones que se corresponden con un nivel de dopado menor y que, según el diagrama de fases, tendrían una naturaleza antiferromagnética. Medidas de *exchange bias* han mostrado la existencia de regiones antiferromagnéticas

En resumen, se ha mostrado una evidencia directa de la formación de clusters electrónicos, de naturaleza ferromagnética-metálica y antiferromagnética-aislante, que tiene su origen en la modulación en escala nanométrica de la relación Mn^{+3}/Mn^{+4} . De esta forma se pone en evidencia la importancia del acoplo electrón-red en la separación de fases de las manganitas, en buen acuerdo con modelos teóricos recientes que ligan la separación de fases con la tensión epitaxial.

- *Interacción entre Ferromagnetismo y Superconductividad. Efecto de Proximidad. Magnetorresistencia Gigante.*

Se han presentado resultados de heteroestructuras LCMO/YBCO crecidas utilizando la técnica de pulverización catódica a alta presión de oxígeno y alta temperatura, dando lugar a estructuras con alto grado de epitaxia y de alta calidad, cuyas interfases atómicamente abruptas han permitido el estudio de las propiedades físicas descartando posibles artificios estructurales. Se ha comprobado la “coexistencia” a escala nanométrica de dos fenómenos cooperativos de naturaleza antagónica: superconductividad y ferromagnetismo. Existe una dependencia de la temperatura crítica superconductor al variar de forma independiente el espesor de las capas de YBCO y el espesor de las capas de LCMO. Hemos encontrado evidencia de un efecto de proximidad ferromagnético/superconductor, de escala nanométrica, que es indicativo

de la existencia de correlaciones de tipo triplete en las interfases entre un superconductor y un ferromagnético medio metálico. Las teorías clásicas del efecto de proximidad F/S predicen que dicho efecto no es posible ya que la reflexión de Andreev no puede ocurrir en presencia de un ferromagnético medio metálico. La longitud en la que los pares de Cooper en $S=1$ (tripleto) pueden penetrar dentro del material ferromagnético es especialmente larga, lo que permite la construcción de estructuras en las que se produce un acoplo del parámetro de orden superconductor a través de las capas ferromagnéticas. Se han encontrado mecanismos distintos en el origen de la depresión de la superconductividad: además del efecto de proximidad F/S es posible atribuir la disminución de la temperatura crítica superconductor a mecanismos de ruptura de pares, debidos a la difusión de espines polarizados desde las capas de LCMO hacia las capas de YBCO, hasta una distancia que hemos estimado en 10 c.u. Por otra parte se ha encontrado un valor de magnetorresistencia (MR) de hasta el 1600% en tricapas F/S/F. Esta MR es independiente del ángulo con el que se aplica la corriente (se descarta que se trate de MR anisótropa). La MR de estas estructuras, que se encuentra en tricapas y superredes pero no en bicapas, depende de la orientación relativa de las imanaciones de las capas ferromagnéticas y del estado superconductor. Explicamos su origen en el desequilibrio en la densidad de espines que se produce en la configuración de imanaciones antiparalela, lo que aumenta la resistencia, frente a la orientación paralela, que produce una disminución de la misma.

Estos resultados, tanto los debidos a un efecto de proximidad F/S de escala larga, como los correspondientes a la MR debida a efectos de acumulación de espines, pueden dar lugar a interesantes aplicaciones en el campo de la espintrónica.