



**UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN**



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
'Prof. Jorge A. Sabato'**

Diseño y fabricación de films a base de óxidos para aplicaciones en espintrónica

MSc. Aneely Alejandra Carrero Lobo

Directora:

Dra. Laura B. Steren

Tesis para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología mención Física

República Argentina

2020

Diseño y fabricación de films a base de óxidos para aplicaciones en espintrónica

MSc. Aneely Alejandra Carrero Lobo

Directora:

Dra. Laura B. Steren

Tesis presentada como requisito para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología mención Física

República Argentina

2020

Agradecimientos

Esta tesis es el resultado de varios años de dedicación y esfuerzo, durante su desarrollo tuve la oportunidad de conocer distintos grupos de investigación de diferentes partes, tanto a nivel nacional e internacional, con los cuales se tuvieron colaboraciones y se intercambiaron ideas que ayudaron en el desarrollo de esta tesis.

Expreso mi profundo y sincero agradecimiento a las distintas instituciones y personas que de alguna u otra manera aportaron su colaboración a la realización de esta tesis.

A las instituciones CONICET, CAC-CNEA, CAB-CNEA, INN por el apoyo y financiamiento para el desarrollo de esta tesis.

A mi directora Laura Steren por su aporte de ideas y visión crítica para la estructura de la tesis, además; por su apoyo para que mediante el proyecto SPICOLOST realizara pasantías en uno de los laboratorios pioneros en el mundo en este tema de investigación.

A Javier Briático del laboratorio CNRS/Thales, Francia, por su aporte en la enseñanza para el crecimiento de películas delgadas por ablación laser.

A Myriam Aguirre del Instituto de Nanociencia de Aragón, España, por su contribución con las medidas de Microscopia Electrónica de Transmisión.

Al grupo de Materia Condensada. A Joaquín Sacanell, Mariano Quintero y Leticia por su orientación con el equipo de VSM. A D. Vega por su colaboración y orientación con las medidas de XRD. Al grupo de Corti por su colaboración con el equipo de AFM.

A Adriana Serquis y Juan Basbús del CAB-CNEA, por su colaboración con medidas de XRR. Al grupo de MEMS por su disposición a facilitar el uso de la sala limpia del CAC.

A mis compañeros de grupo Santiago, Augusto, Agustín por su disposición al laburo en conjunto y sus recomendaciones. A Augusto por su colaboración con el equipo PLD y disposición a la discusión de ideas sobre el trabajo. A Agustín por su aporte en facilitar la obtención de datos en el laboratorio LNMD.

A mis compañeros del CAC-CNEA, con los que compartí almuerzos y charlas agradables que ayudan hacer un buen ambiente de laburo. A Dafne, Diana, Paula, Marina, Jeremías, Manuel, Gustavo, Diego, Cristian, Victoria, Miguel. A mis compañeros de oficina Andrés, Wilson, Pedro, Analía, Marta, Lucas y Nadia.

Resumen

Hoy en día existe gran interés en la integración de óxidos de perovskita en sustratos monocristalinos de silicio con el objetivo de mejorar la actuación de los dispositivos electrónicos y ampliar sus funcionalidades. Sin embargo, el crecimiento de óxidos epitaxiales y de calidad sobre silicio aún hoy en día sigue siendo un desafío, debido a la alta reactividad del silicio con el oxígeno y a los desajustes de red entre óxido/sustrato. Con la finalidad de desarrollar dispositivos novedosos y multifuncionales propusimos en esta tesis la fabricación de multiferroicos artificiales consistentes en multicapas que alternan componentes ferroeléctricas y ferromagnéticas.

En una primera etapa de la tesis se puso a punto el crecimiento por ablación laser (PLD) de capas delgadas ferromagnéticas de tipo $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO), seleccionando capas tapón o *buffers* de YSZ y CeO_2 que permitieran confinar la difusión de oxígeno y mejoraran el acople cristalino entre el sustrato y la película de interés. La optimización del proceso de crecimiento se llevó a cabo realizando una caracterización detallada del apilamiento de las distintas capas, su composición química, la calidad y tipo de estructura cristalina así como las propiedades magnéticas y eléctricas de este sistema. Los distintos ensayos permitieron constatar la excelente cristalinidad de las muestras, la presencia de interfaces relativamente abruptas y de superficies lisas. Nuestro estudio mostró que es posible después de una optimización cuidadosa de los parámetros de crecimiento y la selección apropiada de las capas *buffer* la integración de películas de LSMO con propiedades magnéticas y eléctricas controladas sobre sustratos monocristalinos de silicio por PLD.

En la segunda etapa se trabajó en la construcción de multiferroicos alternando capas delgadas de LSMO y BaTiO₃ (BTO) sobre silicio. Para ello se optimizó el crecimiento de las distintas componentes para luego integrar exitosamente bicapas de tipo LSMO/BTO en silicio. Las bicapas mostraron tener interfaces definidas y buena cristalinidad. Se confirmó que las manganitas presentan en estas series de muestras propiedades ferromagnéticas comparables a las de películas de LSMO individuales. Se analizó el rol de las interfaces sobre las propiedades de estos sistemas examinando las propiedades de bicapas BTO/LSMO.

Se trabajó igualmente en el crecimiento de electrodos metálicos de LaNiO₃ (LNO) para poder controlar la polarización del ferroeléctrico en multicapas. Se lograron capas orientadas en dirección (00h) con baja rugosidad superficial y estructura cristalina relajada respecto al sustrato. Finalmente se fabricaron multicapas LSMO/BTO/LNO cuyas propiedades cristalinas se analizaron, determinando el efecto de las tensiones en la multicapa. Estas heteroestructuras presentan una combinación bastante prometedora para utilizarse en la innovación de dispositivos, como por ejemplo en memorias multiferroicas, donde se aproveche el acoplamiento magnetoeléctrico y magneto-elástico a través de la interfaz FE/FM.

Abstract

Nowadays there is a lot of interest in the integration of perovskite oxides in silicon monocrystalline substrates looking for an improvement and expansion of the spintronic devices functionalities. The growth of highly crystalline oxides on silicon is still a challenge, given the high reactivity of silicon surface with oxygen, the different thermal expansion coefficient and the lattices mismatch between oxide/substrate. In order to develop novel and multifunctional devices, in this thesis we propose the fabrication of artificial multiferroics consisting in multilayers that alternate ferroelectric and ferromagnetic components.

In the first stage of the thesis, the growth by laser ablation (PLD) of $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) ferromagnetic thin films was fine-tuned. By choosing adequate buffer layers, YSZ and CeO_2 , we were able to confine the diffusion of oxygen to the first buffer layer and improve the crystalline coupling between oxide and substrate. The optimization of the growth process was carried out by performing a detailed characterization of the layers stacking, their chemical composition, the quality and type of crystalline structure, as well as the magnetic and electrical properties of these systems. The different studies carried out confirmed the excellent crystallinity of the samples and the presence of relatively abrupt interfaces and smooth surfaces. Our study showed that after the careful optimization of growth parameters and appropriate choice of buffer layers, it is possible to integrate high quality LSMO thin films with controlled magnetic and electrical properties on monocrystalline silicon substrates by PLD.

In the second stage, artificial multiferroics were grown by alternating thin layers of LSMO and BaTiO_3 (BTO) on silicon. For this, the growth of the different components was optimized to then successfully integrate high crystalline BTO /

LSMO bilayers on silicon. It was then confirmed that manganites exhibit ferromagnetic properties close to single LSMO thin films in these sample series. The role of the interfaces on the properties of these systems was analyzed by examining the properties BTO / LSMO bilayers. We also worked on the growth of metallic electrodes of LaNiO_3 (LNO) to use as electrode for the control of the ferroelectric polarization. Layers (00h)-oriented were achieved with low surface roughness and relaxed crystalline structures in regard to the substrate. Finally, LSMO / BTO / LNO multilayers were successfully fabricated and their crystalline properties were analyzed, as well as the effects of strains in the multilayer. These heterostructures are promising to be used in device innovation, such as multiferroic memories.

Índice de Contenido

Agradecimientos.....	3
Resumen	5
Abstract	7
Motivación de la tesis.....	12
Introducción	14
1.1 Propiedades de las manganitas ($A_{1-x}A'_xBO_3$).....	14
1.1.1 Estructura cristalina	15
1.1.2 Estructura electrónica	17
1.1.3 Interacciones magnéticas.....	18
1.1.4 Transporte eléctrico	21
1.2 Propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas en películas delgadas.....	23
1.3 Óxido ferroeléctrico $BaTiO_3$	24
1.4 Heteroestructuras basadas en óxidos	26
1.4.1 Películas basadas en óxidos sobre sustratos monocristalinos de silicio.....	28
2. Crecimiento de películas delgadas epitaxiales.....	32
2.1 Tipos de crecimiento epitaxial	33
2.2 Depósito por Láser Pulsado (PLD).....	35
3. Técnicas de caracterización	38
3.1 Difracción de electrones de alta energía (RHEED).....	38
3.2 Microscopia de Fuerza Atómica.....	42
3.3 Difracción de Rayos-X	45
3.4 Reflectometría de Rayos-X.....	47
3.5 Microscopia Electrónica de Transmisión	51
3.6 Espectroscopia de energía dispersiva por rayos X.....	52
3.7. Medidas de transporte	53
3.8 Medidas de propiedades magnéticas.....	53
I. Resultados y Discusiones	55
4. Crecimiento y caracterización de <i>buffer</i> CeO_2/YSZ sobre silicio (001).....	57

4.1 Crecimiento de capas <i>buffer</i> de CeO ₂ /YSZ.....	57
4.2 Velocidades de crecimiento de las capas de CeO ₂ /YSZ	58
4.2.1 Ajuste del espesor de la bicapa.....	59
4.3 Morfología y calidad cristalina de YSZ y CeO ₂	60
4.4 Topografía de la superficie	62
4.5 Espesores e interfaces bicapa ‘buffer’	64
4.6 Caracterización estructural.....	66
5. Crecimiento y caracterización de manganitas ferromagnéticas La _{0.66} Sr _{0.33} MnO ₃ crecidas sobre CeO ₂ /YSZ//Si (001)	68
5.1 Crecimiento de películas de LSMO	68
5.2 Morfología y calidad cristalina.....	69
5.3 Topografía de la superficie.....	70
5.4 Análisis de la estructura cristalina	71
5.5. Análisis de las multicapas por microscopía electrónica de transmisión	73
5.6 Estudio de tensiones.....	75
5.7 Relación epitaxial entre las capas.....	76
5.8 Perfil de composición químico.....	78
5.9 Propiedades Magnéticas del LSMO sobre CeO ₂ /YSZ//Si	79
5.10 Propiedades de transporte del LSMO sobre CeO ₂ /YSZ//Si.....	82
6 Diseño y construcción de multiferroicos integrados en silicio.....	86
6.1 Crecimiento y Caracterización de películas delgadas de LaNiO ₃ sobre CeO ₂ /YSZ//Si (001).....	86
6.1.1 Crecimiento de películas de LNO.....	87
6.1.2 Velocidad de crecimiento	87
6.1.3 Morfología y calidad cristalina.....	88
6.1.4 Topografía de la superficie	89
6.1.5 Caracterización Estructural de la multicapa	95
6.2 Crecimiento y Caracterización de películas delgadas de BaTiO ₃ sobre LNO/CeO ₂ /YSZ//Si (001)	97
6.2.1 Crecimiento de películas de BTO sobre LNO/CeO ₂ /YSZ//Si	97

6.2.2 Morfología y calidad cristalina de la película de BTO	98
6.2.3 Topografía de la superficie	99
6.2.4 Caracterización estructural de la multicapa	100
6.3 Integración del multiferroico artificial LSMO/BTO en silicio	102
6.3.1 Crecimiento por PLD de películas delgadas de LSMO sobre BTO/LNO/CeO ₂ /YSZ//Si (001)	102
6.3.2 Morfología y calidad cristalina de la película de LSMO	103
6.3.3 Caracterización estructural de la multicapa LSMO/BTO/LNO/CeO ₂ /YSZ//Si (001)	104
6.3.4 Caracterización magnética de las multicapas LSMO/BTO	105
6.4 Crecimiento y caracterización de películas delgadas de BTO/LSMO	108
6.4.1 Crecimiento de películas de BTO sobre LSMO/CeO ₂ /YSZ//Si	108
6.4.2 Morfología y calidad cristalina de la película de BTO	109
6.4.3 Topografía de la superficie	109
6.4.4 Caracterización estructural multicapa BTO/LSMO/CeO ₂ /YSZ sobre silicio (001)..	110
6.4.5 Caracterización magnética de la manganita en el sistema BTO/LSMO/CeO ₂ /YSZ//Si (100)	112
Conclusiones	113
Trabajos realizados durante el doctorado	115
Presentaciones en Congresos sobre el trabajo de tesis	115
Presentaciones en congresos: Colaboraciones.	116
Publicaciones relacionadas a esta tesis	117
Pasantías en otros centros de investigación:	117
Referencias	118

Motivación de la tesis

Esta tesis está focalizada en uno de los temas más desafiantes de la actualidad, la integración de óxidos en la plataforma tecnológica del silicio. Los óxidos de perovskita de tipo ABO_3 , muestran interesantes propiedades físicas como consecuencia de su sensible estructura electrónica, mostrando características aislantes, conductoras, semiconductoras, superconductoras con alta temperatura crítica, ferromagnéticas, ferroeléctricas, entre otras.

La combinación de estos óxidos con semiconductores, como silicio, ha impulsado la búsqueda de dispositivos con nuevas funcionalidades [1 - 2]. Las propiedades físicas de las películas delgadas basadas en óxidos, son fuertemente influenciadas por la estructura cristalina del sistema [3 - 5]. Así que, un crecimiento estructural no coherente, puede cambiar profundamente sus características físicas mostrando propiedades muy diferentes a las del material masivo [6].

La incorporación de los óxidos a la plataforma del silicio resulta interesante para la creación o perfeccionamiento de dispositivos microelectrónicos [2, 7- 8]. El silicio ofrece la alternativa de ser un material de bajo costo y con una industrialización avanzada. La combinación de materiales a base de óxidos en silicio es requerida para la creación de dispositivos que puedan ser masificados y para el desarrollo de nuevos dispositivos multifuncionales. En base a esto, diferentes grupos de investigación han orientado su trabajo con la finalidad de crecer óxidos altamente cristalinos sobre silicio. Sin embargo, se han encontrado con grandes dificultades por los desajustes de red entre el óxido y el sustrato. Además, por la inevitable capa de óxido nativo amorfo que crece sobre la superficie del silicio; esto dificulta el crecimiento coherente (epitaxial). [9 - 12]. Estos inconvenientes se pueden evitar al crecer capas intermedias entre el óxido multifuncional y el sustrato [13 - 21]

El objetivo general de esta tesis fue el desarrollar y caracterizar sistemas basados en películas delgadas o heteroestructuras a base de óxidos de perovskita integrados en silicio, con propiedades cercanas a las de películas delgadas crecidas sobre sustratos de óxidos.

Capítulo I

Introducción

En las últimas décadas se ha hecho un fuerte trabajo para lograr la integración de óxidos de perovskita sobre sustratos de silicio. La combinación de heteroestructuras de óxidos con la tecnología de semiconductores, aumentaría las funcionalidades de los dispositivos microelectrónicos existentes y posibilitaría el desarrollo de nuevos sistemas [1, 2, 7, 11]. El crecimiento epitaxial de óxidos con superficies lisas sobre sustratos de silicio es un desafío, algunos inconvenientes se pueden evitar empleando películas que crecen de modo epitaxial directamente sobre silicio como “capa tampón” o *buffer*.

A continuación se presentará una descripción general de las características estructurales, y propiedades físicas de las manganitas como material masivo. Seguidamente un resumen sobre estos sistemas como películas delgadas crecidas sobre sustratos monocristalinos de óxidos. Se continúa con una breve introducción sobre el óxido ferroelectrico BaTiO_3 . Se hace un breve resumen sobre heteroestructuras basadas en óxidos y finalmente, se presenta un breve resumen del estado del arte sobre la integración de óxidos funcionales en silicio.

1.1 Propiedades de las manganitas ($\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$)

En esta sección se describirán las propiedades estructurales, magnéticas y de transporte de las manganitas en volumen (*‘bulk’*).

1.1.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina de las manganitas es de tipo perovskita, de fórmula general $A_{1-x}A'_xBO_3$ (A: La, A': Ca, Ba, Sr y B: Mn). La estructura cristalina de una perovskita ABO_3 es cúbica, donde los iones A se encuentran en las esquinas de un cubo como se muestra en la Fig. 1.1 y el catión B se ubica en el centro de la estructura rodeado por un octaedro de átomos de oxígeno.

La estructura cristalina de la perovskita presenta distorsiones, dependiendo del tamaño relativo entre los iones A y B el sistema cambia de estructura cristalina, de cúbica a romboédrica u ortorrómbica, como se muestra en la Fig. 1.2 (a) y (b). Para conocer el tipo de distorsión cristalina se utiliza un coeficiente llamado factor de tolerancia, definido por Goldschmidt [22], como

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \times (r_B + r_O)} \quad ec \quad (1.1)$$

Donde $r_i \forall i$ sea A, B u O, representa el radio iónico de los iones A, B y O respectivamente.

Según el valor del factor de tolerancia t , se puede conocer el tipo de estructura que presenta el sistema. Un factor $t = 1$ señala que la estructura de la perovskita es cúbica. Si el factor t se encuentra entre los valores entre $0.96 < t < 1$, la estructura pasa a ser romboédrica y para $t < 0.96$ resulta ortorrómbica. Por ejemplo, las manganitas $La_{0.67}Sr_{0.33}MO_3$ (LSMO) son romboédricas mientras que la del $LaMnO_3$ es ortorrómbica [23]. Cuando el sistema presenta una distorsión pequeña respecto a la estructura cúbica, la estructura se aproxima a una “pseudo-cúbica”. Por ejemplo, en el caso del $La_{0.33}Sr_{0.67}MnO_3$ el parámetro de red pseudo-cúbico a_p , en volumen es 3.88 \AA y su grupo espacial cristalográfico es $R\bar{3}c$. [24- 26].

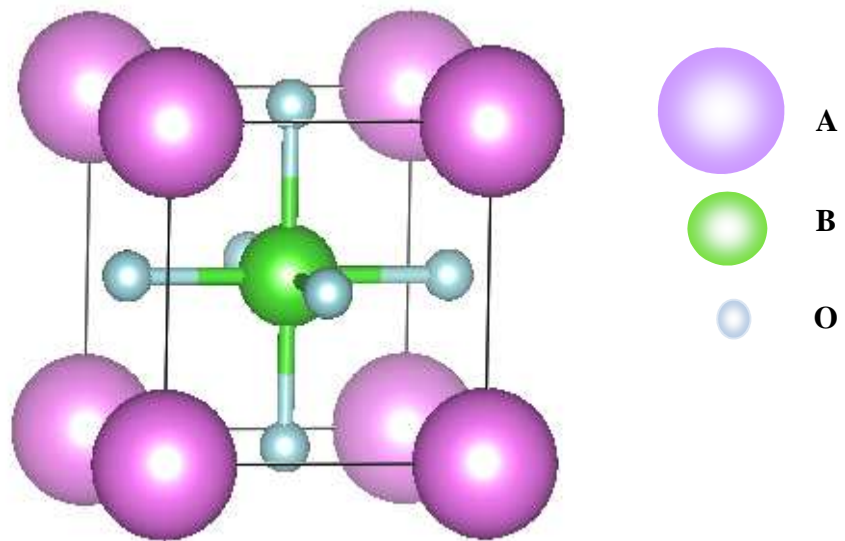


Fig. 1.1 Estructura cúbica de la perovskita ABO_3 .

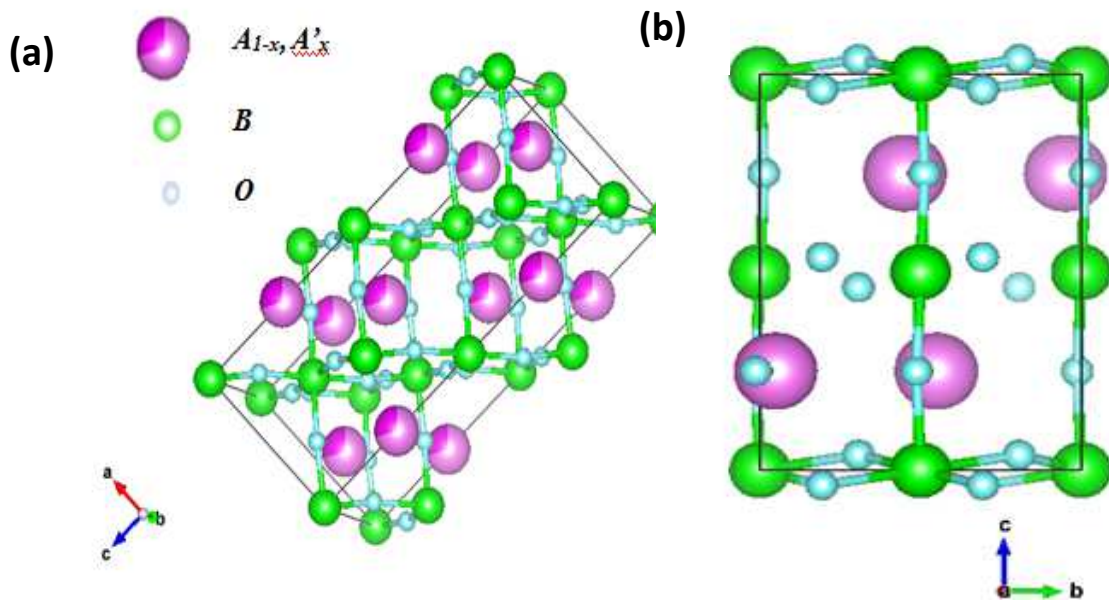


Fig. 1.2 (a) Estructura romboédrica del $La_{0.66}Sr_{0.33}MnO_3$. (b) Estructura ortorrómbica del $LaMnO_3$.

1.1.2 Estructura electrónica

Los niveles de los electrones 3d de un ion de manganeso aislado están degenerados. Esta degeneración se rompe cuando los iones de manganeso se encuentran en el sitio B de la estructura perovskita, es decir en un entorno octaédrico de O (Fig. 1.1). En ese caso los estados se reordenan en un triplete t_{2g} y un doblete e_g de mayor energía separados por una brecha de campo cristalino de $\Delta \sim 1.5 \text{ eV}$ (Fig. 1.3)

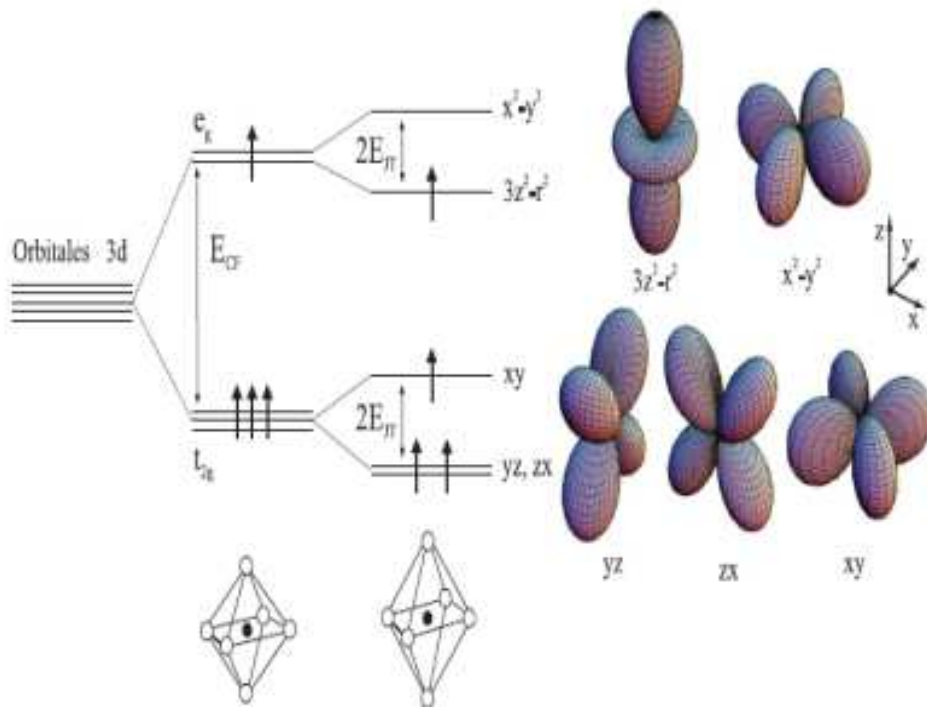


Fig. 1.3. Desdoblamiento de los niveles de energía 3d del Mn^{+3} para una simetría cúbica ($c = a = b$) y para una axial ($c > a$). A la derecha se esquematizan los distintos orbitales 3d del ion Mn. [27-28]

El ion Mn^{+3} ($3d^4$) con estado de espín total $s = 2$ presenta tres de sus electrones ocupando los tres estados del orbital t_{2g} y uno se encuentra ocupando el orbital e_g . Como el orbital e_g se encuentra parcialmente lleno, el sistema tiende a disminuir su energía generando distorsiones estructurales que desdoblan nuevamente el orbital e_g . Este efecto se conoce como Jahn Teller. Uno de los parámetros que determina las propiedades de transporte y magnéticas de las manganitas es el ancho de banda en el orbital e_g (E_{JT}), el cual está correlacionado con la longitud y ángulos entre los enlaces del octaedro Mn-O [27, 29]

1.1.3 Interacciones magnéticas

Las primeras investigaciones teóricas realizadas sobre las manganitas intentaron describir cualitativamente la correlación entre las propiedades de transporte y magnéticas encontradas experimentalmente en estos sistemas. En principio se buscaba explicar la disminución de la resistividad eléctrica al aumentar la polarización de espín de las cargas móviles. El primer modelo teórico que explicó esta correlación fue el de C. Zener [30] en el cual se consideran las reglas de Hund y que los electrones no cambian la orientación de su espín al moverse de un ion a otro. Este mecanismo de interacción donde los iones Mn pueden intercambiar su valencia por la transferencia de un electrón mediante el oxígeno es conocido como Doble Intercambio (DE). En 1955, Anderson y Hasegawa, [31] consideraron la interacción de dos iones con sus espines orientados arbitrariamente y obtuvieron que la probabilidad de salto efectiva del electrón entre los orbitales e_g es $t_{ij}^0 \cos(\Theta/2)$, siendo Θ el ángulo entre la dirección de los espines de dos manganesos vecinos. Por lo tanto, la probabilidad de salto es máxima cuando $\Theta = 0$, es decir, cuando existe un acople tipo ferromagnético (FM) entre espines, mientras si $\Theta = \pi$, ($\uparrow\downarrow$), la probabilidad de salto es cero. Los esquemas presentados en la Fig. 1.4 (a) y (b), describen el mecanismo de DE para el caso $\Theta=0$ ($\uparrow\uparrow$).

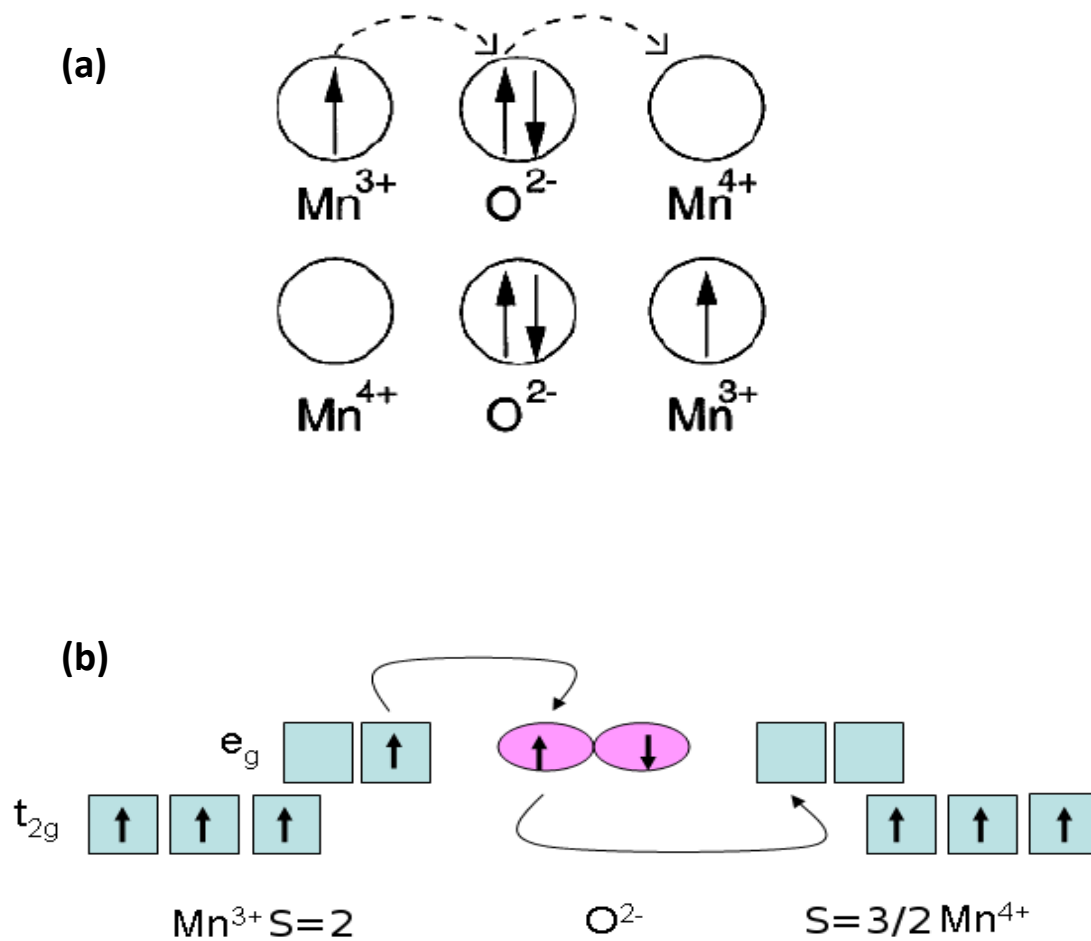


Fig 1.4 (a) Esquema del mecanismo de doble intercambio, el cual involucra dos iones de manganeso y un ion de oxígeno. (b) la movilidad de los electrones incrementa si los espines cercanos están polarizados [32]

El acoplamiento de superintercambio (SE), descrito extensamente en [33], es un tipo de intercambio indirecto, donde la conducción de electrones es mediada también por átomos de oxígeno. Este acoplamiento favorece generalmente un estado antiferromagnético (AFM) entre los espines de átomos vecinos y es esencial para comprender sistemas donde el dopaje es extremo, es decir, cuando $x=0$ o $x=1$. Como es el caso del $LaMnO_3$ y $PrMnO_3$. [34 - 35].

En el diagrama mostrado en la Fig. 1.5, se puede notar el amplio rango de propiedades físicas que presentan las manganitas respecto a la concentración de Sr o lo que es lo mismo en función de la tasa $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$ ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}^{+3}_{1-x}\text{Mn}^{+4}_x\text{O}_3^{-2}$) [36]. De este diagrama podemos notar que a bajas temperaturas la manganita es FM para concentraciones alrededor de $0.15 \leq x \leq 0.5$ y AFM para valores de $0.5 \leq x \leq 0.6$. En particular el dopaje con $x = 0.33$ es de nuestro interés porque el $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) es un óxido ‘*half-metal*’ y tiene la temperatura de Curie más alta entre las manganitas de valencia mixta. Se ha propuesto para ser utilizado en bolómetros o para innovar dispositivos magnéticos [28, 37].

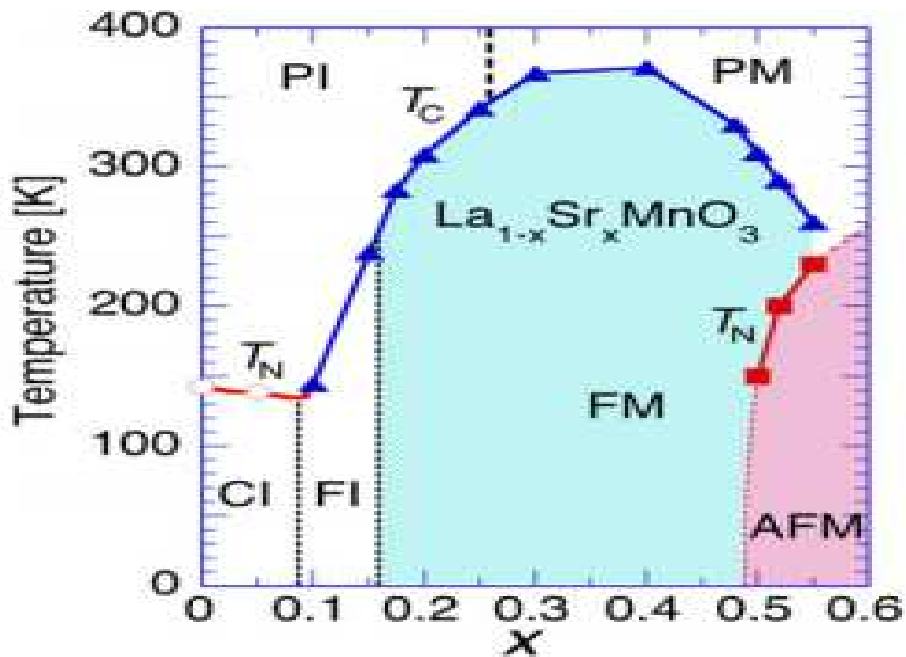


Fig 1.5 Diagrama de fases de la familia $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ en función del dopaje x . En el gráfico se distinguen fases paramagnéticas (PM), ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AFM). Pueden ser canteadas (C) además de aislantes (I) o metálicas (M) [38]

1.1.4 Transporte eléctrico

Al cambio de la resistencia de un material en presencia de un campo magnético externo ($H \neq 0$) se le conoce como magnetoresistencia (**MR**) y está definida como:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad ec(1.2)$$

Siendo $R(H)$ y $R(0)$ la resistencia en presencia de un campo magnético aplicado H y a campo $H=0$, respectivamente.

El interés en el estudio de manganitas se retoma al observar un gran efecto de magnetoresistencia en compuestos como $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ y en $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$. Un efecto de MR 60 % mayor al encontrado en estructuras artificiales de multicapas metálicas impulsó el progreso de los estudios teóricos y experimentales. Sin embargo, el descubrimiento del efecto de magnetoresistencia gigante (GMR) opacó estos estudios. La observación del efecto de magnetoresistencia Colosal (CMR) en películas delgadas de manganita resurgió el interés nuevamente hasta hoy en día.

El efecto CMR está parcialmente vinculado al mecanismo de doble intercambio (DE). Como se mencionó anteriormente en un ion Mn^{+3} los electrones en t_{2g} se encuentran localizados, los electrones en el estado e_g se encuentran deslocalizados o itinerantes. En los sistemas dopados, se crean vacancias y los electrones e_g pueden moverse dependiendo de la alineación de sus espines locales. En un sistema ferromagnético a medida que la temperatura se incrementa hasta cerca de la transición magnética (T_c) los espines de los electrones dejan de estar alineados entre sí, por ende, la resistividad es mayor cerca de T_c . Por lo tanto, se espera un

efecto de CMR mayor alrededor de T_c . Con la aplicación de un campo magnético los espines comienzan a alinearse facilitando su movimiento e incrementando la conducción a medida que el campo magnético externo aumenta. La física de la CMR es mucho más compleja. Algunas teorías se han desarrollado con la finalidad de explicar la física subyacente de la CMR. Modelos de percolación y separación de fases han sido propuestos. Actualmente una comprensión amplia de la fenomenología de la CMR aún es desafiante. [32, 39-40]. En la Fig. 1.6 se muestra un gráfico de la resistividad en función de un campo magnético aplicado. Se puede notar una mayor MR cerca de T_c .

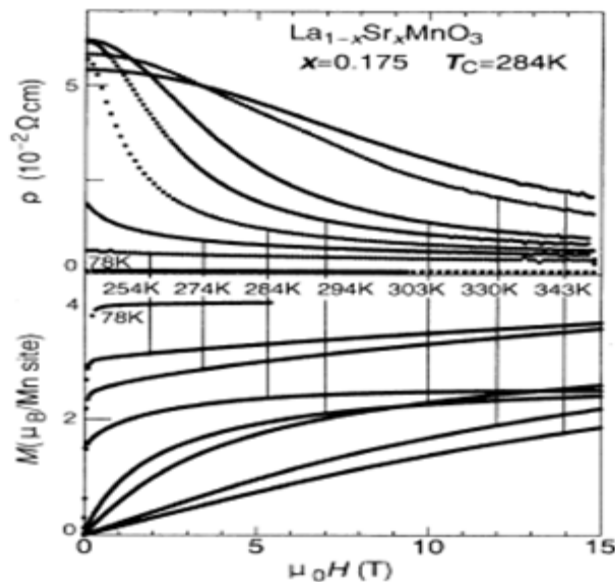


Fig. 1.6 Resistividad (panel superior) y magnetización (panel inferior) en función de un campo magnético aplicado en una muestra cerámica de $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ [26].

1.2 Propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas en películas delgadas

Las propiedades magnéticas y de transporte de las películas delgadas de manganita son muy sensibles a pequeñas perturbaciones estructurales. Las tensiones en la red cristalina generan cambios en la longitud o ángulo de los enlaces entre los octaedros de MnO_6 [41]. Hoy en día se han logrado grandes avances en las técnicas de crecimiento y es posible crecer películas delgadas de óxido de alta calidad cristalina.

El crecimiento de películas delgadas epitaxiales de manganitas se realiza habitualmente empleando sustratos a base de óxidos, con estructuras cúbicas y parámetro de red similar. Los óxidos de manganeso tipo ABO_3 así crecidos generalmente presentan alta calidad cristalina y propiedades eléctricas y magnéticas cercanas a las del material en volumen. El crecimiento epitaxial de las manganitas sobre sustratos de silicio solo es posible utilizando capas tampón o '*buffer*'. A continuación se mostrará un breve resumen sobre algunos estudios magnéticos y de transporte realizados a películas delgadas de manganita crecidas sobre sustratos de óxidos. Seguidamente se hará un breve resumen del estado del arte de películas de manganita crecidas sobre sustratos monocristalinos de silicio.

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades físicas de las manganitas son sumamente sensibles a las tensiones ejercidas sobre su estructura cristalina, por ejemplo por el desajuste de red entre la película y el sustrato. Millis presentó en un trabajo pionero, el efecto de tensiones sobre el orden magnético de estos materiales [42]. Algunos autores reportaron el efecto de las tensiones de red sobre la temperatura de Curie (T_c) y sobre la transición metal-aislante (T_p). [43- 45]

Un estudio sobre la correlación entre las características estructurales y de transporte en las manganitas [46] ha mostrado un incremento sistemático de la

resistividad cuando decrece el tamaño de grano (Fig. 1.7); como consecuencia de fronteras de grano que causan la dispersión de los electrones de conducción.

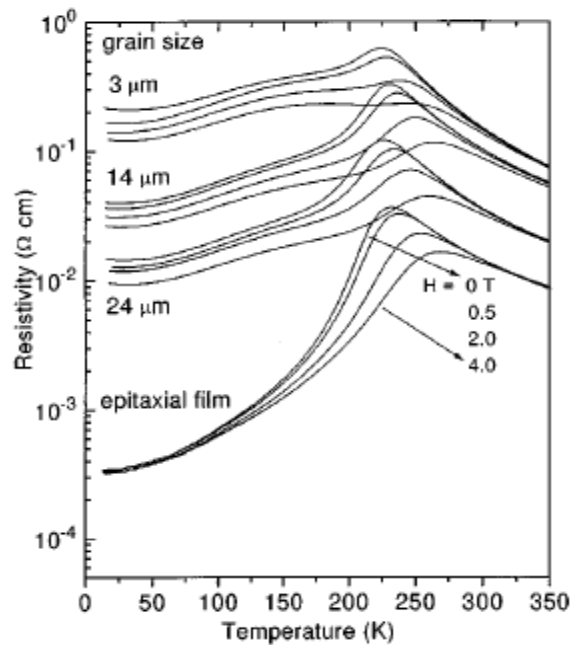


Fig. 1.7. Resistividad como función de la temperatura para películas de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ crecidas sobre sustratos policristalinos y monocristalinos de SrTiO_3 . [46].

1.3 Óxido ferroeléctrico BaTiO_3

El BaTiO_3 (BTO) fue el primer ferroeléctrico (FE) con estructura tipo perovskita en ser descubierto. Los materiales FE han sido implementados en el desarrollo de dispositivos electro-ópticos o memorias no volátiles, debido a sus propiedades como; alta constante dieléctrica, polarización y respuesta electromecánica. Los ferroelectricos presentan dos o más estados estables con una polarización espontánea incluso en ausencia de un campo eléctrico aplicado, y es

posible revertirla entre estos estados con la aplicación de un campo eléctrico. [47-48].

El titanato de bario (BTO) es un ferroeléctrico a temperatura ambiente y como se ha mencionado; su estructura cristalina es de tipo perovskita, con fórmula general ABO_3 , donde los oxígenos forman un octaedro entorno a los átomos B. La ferroelectricidad en estos materiales es una consecuencia del desplazamiento del átomo de Ti. Por encima de 120°C ($\sim 400\text{K}$) el BTO es paraeléctrico, porque su simetría cristalina es cúbica, entonces los átomos se encuentran simétricos en relación al centro de su estructura. A temperatura ambiente, el BTO presenta una estructura tetragonal (grupo espacial $P4mm$) con parámetros de red $a = 3.994 \text{ \AA}$ y $c = 4.038 \text{ \AA}$ y polarización espontánea a lo largo de la dirección c . Con la disminución de la temperatura el BTO presenta otras dos transformaciones estructurales y también presenta cambios en su dirección de polarización, como se muestra en la Fig.1.8, a temperaturas por debajo de 0°C ($\sim 273 \text{ K}$) y -70°C ($\sim 200 \text{ K}$) las estructuras son ortorrómbica y romboédrica, respectivamente.

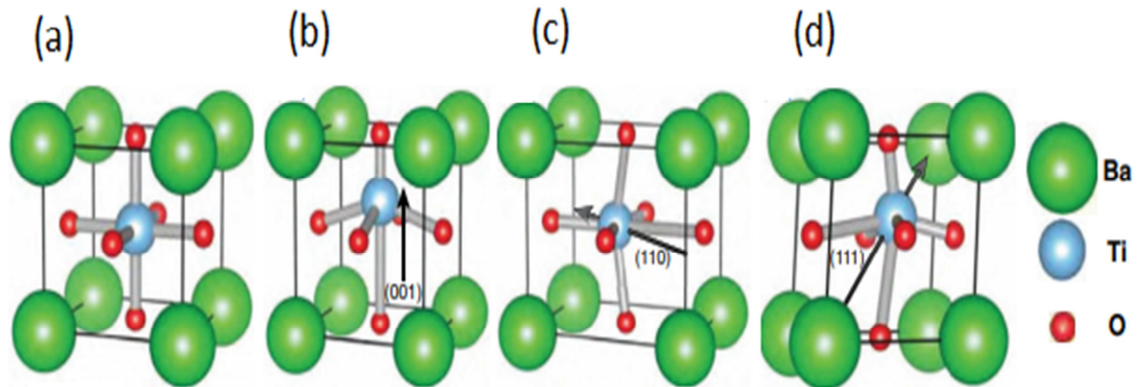


Fig. 1.8 Esquema de las transiciones de fase del BaTiO_3 a distintas temperaturas (a) Estructura perovskita (cúbica, paraeléctrica), (b) fase tetragonal con eje de polarización a lo largo de $[001]$, (c) fase ortorrómbica con polarización a lo largo de $[110]$, (d) fase romboédrica con polarización a lo largo de $[111]$. [48]

Las películas delgadas de BTO presentan ventajas en comparación al material masivo, porque ofrecen la posibilidad de poder ajustar la transición de fase estructural al manipular las tensiones de la red cristalina en la película y en paralelo mejorar la polarización del ferroeléctrico. [49-50]

1.4 Heteroestructuras basadas en óxidos

Los óxidos magnéticos como las manganitas han tenido un fuerte impacto en el área de la espintrónica, se espera obtener un gran efecto de magnetoresistencia túnel (TMR) al utilizar materiales magnéticos como los 'half-metal' (como el $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$). Las primeras observaciones de TMR fueron en óxidos magnéticos [51, 52] y las investigaciones para espintrónica basada en óxidos se incrementaron muy rápidamente, pasando luego por el estudio de los semiconductores magnéticos diluidos (DMSs) [53, 54], los cuales son semiconductores dopados con iones magnéticos y muy recientemente por los multiferroicos (MF).

Los MF son materiales donde pueden coexistir dos órdenes ferroicos; como ferroelectricidad (FE) y ferromagnetismo (FM); estos materiales se conocen como MF magnetoeléctricos, (Fig. 1.8), este tipo de materiales presentan la posibilidad de modificar sus características magnéticas con la aplicación de un campo eléctrico y viceversa, un campo magnético externo puede cambiar la polarización del ferroelectrico.

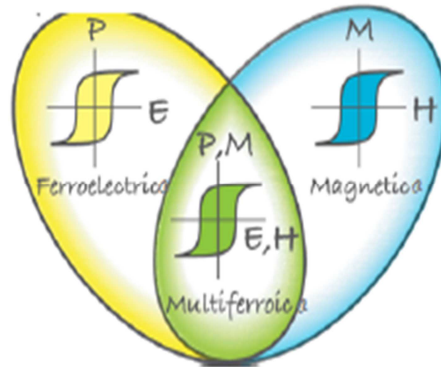


Fig. 1.9 Esquema de dos estados ferroicos en una misma fase (MF- magnetoeléctrico). [55]

Debido a la existencia de pocos MF intrínsecos, se han propuesto heteroestructuras basadas en óxidos que combinen materiales ferromagnéticos (FM) y ferroelectricos (FE). Surgen prototipos interesantes como $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ (FM/FE); porque ambos materiales presentan características magnéticas y ferroelectricas a temperatura ambiente [55]

Este tipo de materiales MF con acople magnetoeléctrico, ha sido propuesto para el diseño de una nueva clase de memorias, que basarían su funcionamiento en el acople magnetoeléctrico de la interfaz entre el FM-FE, donde la información se almacena en la capa ferromagnética y la lectura - escritura es cambiada por la polarización fuera del plano de la capa ferroeléctrica al aplicar un voltaje. Un esquema prototipo de una memoria-MF para un computador cuántico se muestra en la Fig. 1.10 [56]. Por otro lado, con la finalidad favorecer una polarización fuera del plano del FE se han propuesto distintos materiales como por ejemplo el LaNiO_3 (LNO) [57-58], que además ofrece la posibilidad de utilizarse como electrodo 'bottom' en la construcción de dispositivos MF.

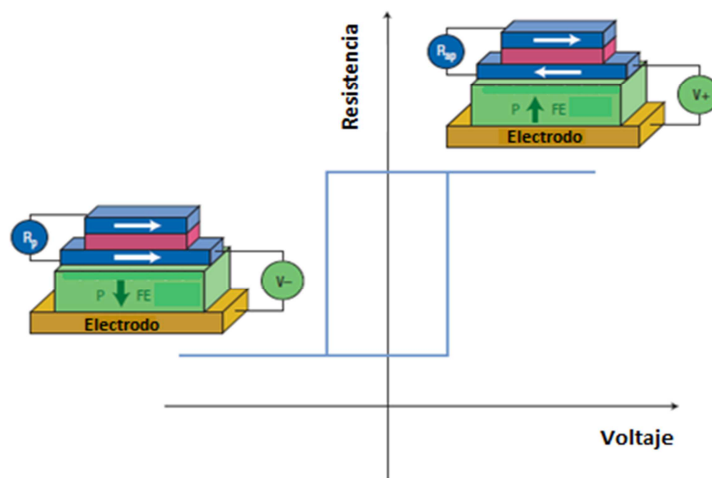


Fig 1.10 Esquema de una posible memoria multiferroica. Cuando existe un fuerte acople magnetoeléctrico, la polarización del FE (capa verde) puede revertir la magnetización del FM (capa azul) y cambia la configuración de la resistencia en las capas FM. [56]

1.4.1 Películas basadas en óxidos sobre sustratos monocristalinos de silicio

La industria microelectrónica; utiliza sustratos semiconductores como el silicio. Se hace muy interesante la integración de óxidos de perovskita con alta calidad cristalina en este tipo de sustratos. Como se ha mencionado, los óxidos de perovskita presentan propiedades físicas que se desean aprovechar para la innovación de dispositivos. Sin embargo, la integración de este tipo de óxidos en silicio aún hoy en día es desafiante; por ejemplo: Las películas delgadas de óxidos funcionales; como las manganitas, crecen policristalinas directamente sobre silicio [10]. Debido la capa nativa amorfa que se forma en la superficie del silicio y los

desajustes de red entre óxido/sustrato. Estas dificultades se pueden evitar al recubrir el sustrato con capas, como por ejemplo; circonia estabilizada con itrio (YSZ) [18], SrTiO₃ (STO) [12], TiN [14, 59] y MGO [60] entre otras [61-62].

En particular, la circonia:itria (YSZ) presenta ventaja en el proceso de crecimiento, ya que dicha película no requiere un proceso de desoxidación previo, puesto que descompone el SiO₂ de la superficie del sustrato; con la formación de ZrO₂ y desorción de SiO₂ [63] y crece epitaxial sobre silicio (este tipo de reacción se promueve en atmósferas del orden de 10⁻⁵) [64-65]. La estructura cristalina de la YSZ es cúbica tipo fluorita; dicha estructura posee un desajuste de red entre 6-9 % con óxidos de tipo perovskita, esto dificulta el crecimiento coherente entre ambas estructuras [66-67], así que generalmente se adiciona una capa de óxido cerio, (CeO₂), para minimizar este desajuste, favorecer el crecimiento bidimensional y coherente del óxido.

La integración epitaxial en silicio de algunos óxidos funcionales como: La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃, LaNiO₃ o el BaTiO₃, ha sido posible; sin embargo, generalmente se observan defectos en las interfaces entre los materiales y su calidad cristalina y propiedades físicas son lejanas en comparación a las de películas de óxidos sobre sustratos de perovskita. [10, 57]

A continuación en la tabla 1.1; se muestran algunas características morfológicas y físicas de películas de La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃ integradas en silicio.

Tabla 1.1 Parámetros reportados sobre rugosidad (RMS), resistividad (ρ), temperatura de transición magnética (T_c) y metal-aislante (T_p) de películas de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ integradas en silicio (001)

Espesor LSMO (nm)	RMS (nm)	'Buffer'	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	T_c (K)	T_p (K)	CMR % (KOe) ⁻¹	Técnica	Ref.
100	5	STO/CeO ₂ /YSZ	2×10^{-2}	330	200	1-2	PLD	[68]
12-55	1-2	STO	-	250, 320	-	-	PLD	[69]
100	10	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ /YSZ	3×10^{-3}	320	300 >	1	PLD	[70]
1000		YBCO/YSZ	$0,7 \times 10^{-3}$		300 >		PLD	[71]
250	10	STO/MgO/TiN	-	350	-	-	PLD	[72]
240	0.8	STO	-	270	150	-	Sputtering	[73]
10-100	0.5-0.9	STO	$3-2 \times 10^{-3}$	350	300 >	-	MBE	[37]
20	-	STO	-	320	300 >	1	PAD-MBE	[74]

Para describir los resultados de esta tesis, presentamos el documento estructurado en 6 capítulos. El primer capítulo está dividido en cuatro partes; la primera está centrada en las propiedades estructurales y físicas de las manganitas. La segunda es un breve resumen de películas de manganitas sobre sustratos de óxidos. La tercera muestra una breve descripción de las características del ferroeléctrico BTO. Se finaliza con un breve resumen sobre spintrónica basada en óxidos y la integración de óxidos funcionales y estructuras multiferroicas en silicio.

El segundo capítulo está dividido en dos partes; en la primera se hace un breve resumen sobre los aspectos del crecimiento epitaxial; en la segunda se describe la técnica de crecimiento de las películas.

En el tercer capítulo se describen las técnicas de caracterización utilizadas para analizar las muestras obtenidas durante esta tesis.

Los resultados se encuentran estructurados en cuatro capítulos, en los cuales se describe el proceso de optimización de las películas y sus respectivas caracterizaciones. Los capítulos se encuentran enlazados entre sí, ya que se combinaron películas para el desarrollo de heteroestructuras. El capítulo cuatro describe el proceso de crecimiento y caracterización de las capas buffer de óxido cerio y circonia:itria. El quinto capítulo se centra en el crecimiento y la caracterización de películas ferromagnéticas. El sexto capítulo se divide en cuatro partes correlacionadas entre sí para la construcción de multiferroicos; basadas en los procesos de optimización del crecimiento y caracterización del óxido conductor y ferroeléctrico; finalizando con la construcción y caracterización de heteroestructuras multiferroicas. Por último; se presentan las conclusiones.

Capítulo II

2. Crecimiento de películas delgadas epitaxiales

Epitaxia (nombre proveniente del griego epi= sobre y taxis= ordenado) se refiere al crecimiento ordenado de un sistema cristalino sobre otro de estructura cristalina similar. Fue cerca de la mitad del siglo XIX que el científico Frankenheim [75-76] reportó por primera vez el ‘crecimiento orientado’ del nitrato de sodio sobre la calcita. Años más tarde Royer estableció la denominación epitaxia a este tipo de crecimiento ‘orientado’. Además estableció la siguiente regla sobre el crecimiento epitaxia: La epitaxia solo puede ocurrir cuando los parámetros de red involucrados en el crecimiento son similares o muy cercanos, es decir, este crecimiento ordenado solo puede ocurrir si el desajuste entre el parámetro de red del sustrato a_s y la película a_p (en el caso de sistemas multicapas el desajuste se determina entre las capas cercanas, reemplazando a_s por el parámetro de red de la capa inferior (a_b) y a_p por la constante de red de la capa superior (a_u)) es menor a un 15%. Este desajuste fue introducido por Royer como [77]:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{(a_s - a_p)}{a_p} \times 100 \quad ec(2.1)$$

En principio el crecimiento epitaxial puede estar conformado por distintas fases o por una sola fase química, según esto la epitaxia puede ser de dos tipos:

Homoepitaxial, Se refiere a el crecimiento orientado de materiales de la misma composición química (isoquímico). Por ejemplo: Si//Si(001), STO//STO (001).

Heteroepitaxial: Es el crecimiento orientado de materiales de diferente composición química (heteroquímico), como: LSMO//STO, YSZ//Si.

2.1 Tipos de crecimiento epitaxial

El modo de crecimiento epitaxial depende de varios factores como por ejemplo; del desajuste de red entre el sustrato y la película, la interacción entre el conjunto de moléculas y átomos adsorbidos con la superficie del sustrato, la temperatura de crecimiento y la energía de adhesión. Entre los modos de crecimiento epitaxial más frecuentes se encuentran: Frank-van der Merwe (modo-FM), Volmer-Weber (modo-VW), Stranski-Krastanov (modo-SK) y el crecimiento columnar (modo-CG). (Ver Fig. 2.1). Bauer en 1958 [78] describió algunos criterios termodinámicos que influyen en estos modos de crecimiento, como se describe a continuación.

- El modo VW o modo de crecimiento en islas. Sucede cuando los átomos o moléculas depositados sobre el sustrato poseen una energía de ligadura mayor entre ellos que con el sustrato. Este modo se observa habitualmente en materiales metálicos crecidos sobre sustratos aislantes.

- Modo FM. En este tipo de crecimiento los átomos poseen una energía de ligadura mayor con el sustrato que entre ellos y los primeros átomos condensados forman una monocapa que cubre la superficie del sustrato. Este tipo de crecimiento se observa en sistemas metal-metal o en el crecimiento de semiconductores (SM) sobre SM.

- Modo SK. Es un tipo de crecimiento mixto entre los dos anteriores mencionados. Después de la formación de una o varias monocapas (modo FM), se favorece el tipo de crecimiento en islas (modo VW). Puede ocurrir en casos donde la energía de interface es alta o cuando la energía de tensión en la película es alta.

- Modo CG. En este tipo de crecimiento la película crece en columnas separadas, por lo tanto no cubre la superficie del sustrato de esta forma la película tienden a fracturarse. Difiere de los modos SK y VW porque en la fase de crecimiento en islas, éstas se mantienen unidas y cubren toda la superficie del sustrato. El modo CG ocurre en casos donde los átomos depositados tienen baja movilidad sobre el sustrato.

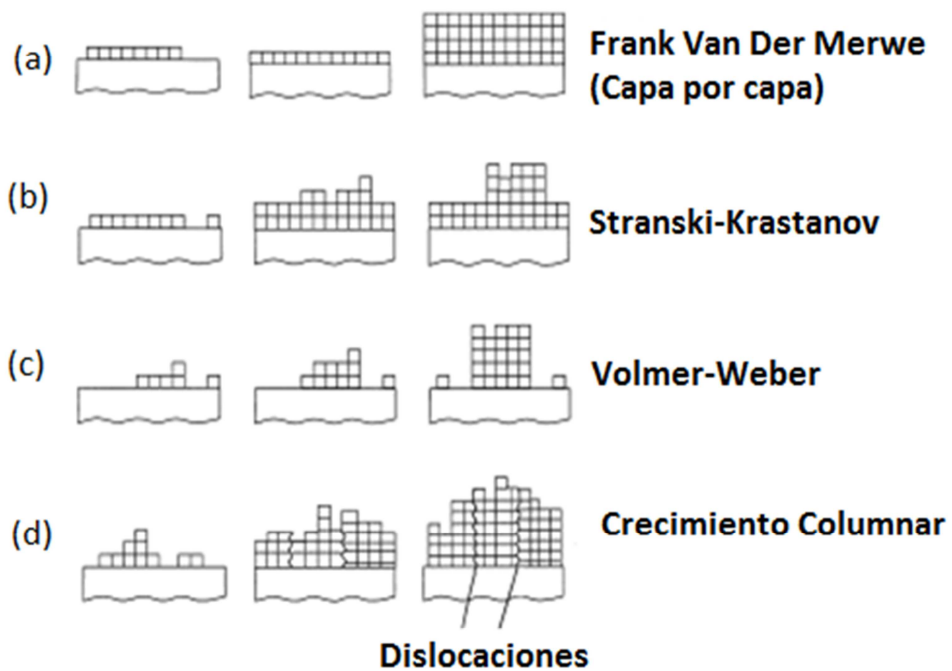


Fig. 2.1 Modos de crecimiento epitaxial (a) FM. (b) SK (c) VW (d) CG [79]

2.2 Depósito por Láser Pulsado (PLD)

El depósito por láser pulsado (PLD) es muy conocido por la transferencia estequiométrica del material 'blanco' al sustrato en una atmosfera controlada [80-84]. Es una técnica muy utilizada para el crecimiento de distintos materiales, en particular en depósito de óxidos complejos. Su equipamiento es relativamente sencillo al compararlo con otras técnicas de crecimiento.

El método se basa en la focalización mediante la ayuda de lentes de un haz laser altamente energético sobre un material 'blanco' a depositar. El impacto de un pulso laser de alta potencia sobre el blanco sólido excita a las partículas que se encuentran en la superficie del blanco lo que genera la eyección del material en forma de átomos, moléculas e iones con alta energía cinética. Estas partículas forman una 'pluma' (ver Fig. 2.2) orientada en dirección normal a la superficie del sustrato y es la que aporta el material para el crecimiento de la película.

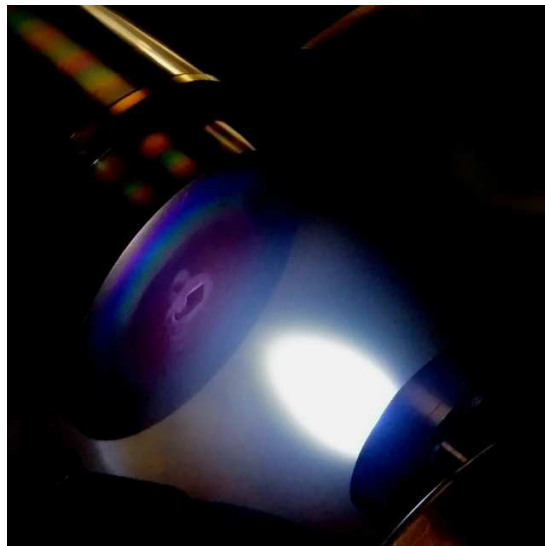


Fig. 2.2. Plasma en su forma característica de 'pluma'.

El crecimiento y las características de las películas dependen de una variedad de parámetros que incluyen el sustrato a utilizar, la temperatura de crecimiento, la fluencia del láser, el de gas de fondo, la distancia entre el blanco - sustrato, como se describe a continuación:

- Longitud de onda del láser. El coeficiente de absorción del blanco disminuye a medida que la longitud de onda del láser (λ) aumenta. El rango de longitud λ utilizado se encuentra entre $200\text{nm} \leq \lambda \leq 400\text{nm}$.

- Fluencia del láser. La fluencia o densidad de energía del haz puede modificarse variando la potencia del láser o el tamaño del área de impacto sobre el blanco. Cada material posee una densidad de energía umbral.

- Presión de oxígeno dentro de la cámara. Los depósitos se realizan en atmósferas inertes o en mezclas de gases inertes con oxígeno por ejemplo para el depósito de óxidos. La presencia de oxígeno en la cámara ayuda a mantener la estequiometría del blanco en la película. Además, permite disminuir el tamaño y la formación de partículas durante el crecimiento. El oxígeno que se introduce en la cámara tiene un flujo controlado y se mantiene constante durante el depósito. El plasma formado en la cámara es afectado por la presencia de oxígeno. Cuando se incrementa el flujo de oxígeno las moléculas que conforman la pluma aumentan su energía cinética, entonces el número de colisiones entre partículas afecta el tamaño de la pluma y por ende influye en la morfología del material.

- Temperatura del sustrato. La temperatura del sustrato afecta la estructura cristalina y la estequiometría del material. Un excesivo incremento de la temperatura de depósito puede ocasionar interdifusión atómica entre la película y el sustrato. Además, existe una temperatura crítica para la cual un determinado material puede crecer epitaxial.

- Distancia blanco-sustrato (Z). La distancia Z influye en la morfología de la película. La optimización de esta distancia, depende de la presión de oxígeno en la cámara, ya que la dimensión de la ‘pluma’ es afectada por esta presión. Existe una relación inversa entre el tamaño de la pluma y la presión parcial de oxígeno, como consecuencia de colisiones entre las moléculas del gas y las especies que conforman la pluma.

- Los blancos. La superficie del blanco afecta la uniformidad del espesor en la película, esta debe estar libre de obstáculos o defectos que influyan en la pluma. La presencia de defectos o irregularidades en la superficie cambian la dimensión de la pluma e impacta directamente en el espesor de la película. Se recomienda lijar los blancos antes de ser utilizados. El blanco debe rotarse y trasladarse durante el depósito, para una erosión uniforme de su superficie.

Una de las desventajas del PLD es la formación de ‘droplets’ o partículas en la superficie de la película. Las partículas se pueden originar a partir del estado de agregación del material durante la ablación del blanco, el material expulsado del blanco puede encontrarse en estado líquido, sólido o gaseoso, como consecuencia de la fluencia del láser. El tamaño de partículas típico es del orden del micrón. Las partículas formadas a partir de vapor son de tamaño nanométrico. En general, la densidad de partículas y su tamaño en la superficie de la película dependen de la fluencia del láser, longitud de onda, potencia, área del spot del láser, distancia blanco-sustrato y del gas de fondo dentro de la cámara. [85-88]

Capítulo III

3. Técnicas de caracterización

En este capítulo se describen las técnicas empleadas en esta tesis para la caracterización de las muestras.

3.1 Difracción de electrones de alta energía (RHEED)

La difracción de electrones de alta energía, RHEED, es una técnica que aporta información sobre la calidad de superficies. El experimento consiste en hacer incidir un haz de electrones de alta energía a un ángulo rasante sobre la superficie de la muestra. Los electrones son difractados por los átomos de la superficie generando un patrón de difracción característico, que se observa en una pantalla fluorescente. El patrón revela información sobre el estado de la superficie de la muestra, como: el modo de crecimiento y la estructura cristalina en el plano de la muestra. [89 -91]. Un esquema de la geometría de medición típica de RHEED se muestra en la Fig.3.1

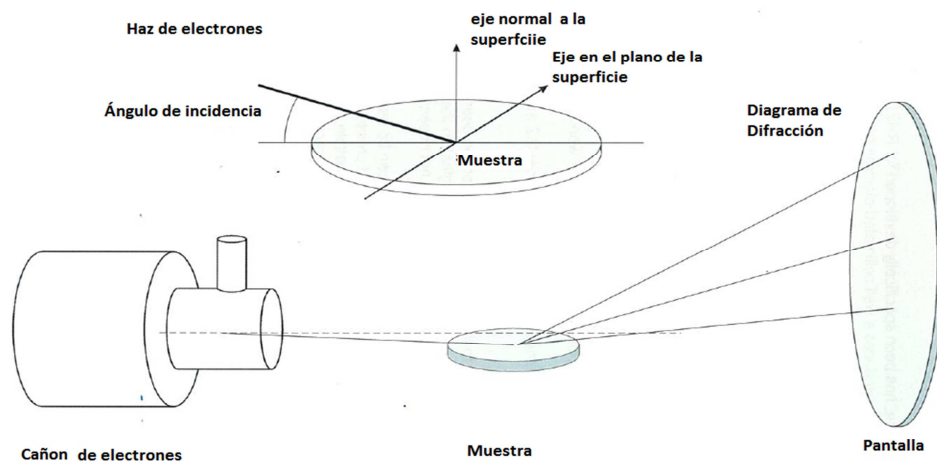


Fig. 3.1. Arreglo geométrico para las mediciones RHEED

El esquema geométrico de la esfera de Ewald que se muestra en la Fig. 3.2; es un método gráfico que ayuda a comprender intuitivamente el fenómeno de difracción. La superficie de la película puede considerarse como una red de difracción bidimensional cuya red recíproca está conformada por barras infinitas perpendiculares a la superficie de la muestra. El origen del espacio recíproco se coloca en el punto de la superficie de la muestra donde el haz de electrones incide y los haces son difractados. La dispersión elástica, $\vec{k} - \vec{k}_i$ de los vectores incidentes y dispersados definen el radio de la esfera de Ewald igual al módulo del vector de onda de los electrones incidentes $|k_i| = 2\pi/\lambda_i$. La intersección de la red recíproca con la esfera de Ewald marca máximos de difracción en los que se cumple que $\vec{k} - \vec{k}_i = \vec{G}$, siendo \vec{k} el vector de onda de los electrones dispersados y \vec{G} un vector arbitrario de la red recíproca entonces se cumple $|\vec{k}| = |\vec{k}_i|$ [92 -93].

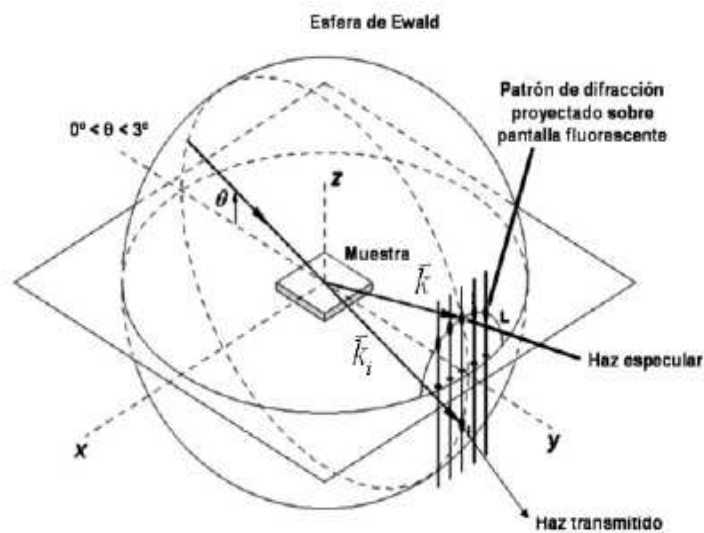


Fig. 3.2 Construcción geométrica del patrón de difracción RHEED.

La intersección de la red recíproca con la esfera de Ewald forma círculos concéntricos llamados círculos de Laue. Donde el círculo más pequeño se denomina zona cero de Laue (L_0) y el siguiente es la zona uno de Laue (L_1). Para muestras bidimensionales el patrón RHEED es una distribución de puntos sobre estos círculos. Esto se puede observar en una pantalla mediante un sistema de video captura (difícilmente se alcanza a observar L_1 , por efectos de refracción del haz de electrones). En la práctica no se observan puntos sobre L_0 , sino barras de cierto grosor que son el resultado de que los electrones que inciden presentan variaciones en energía y además la superficie de la película no es perfecta [90].

El patrón de RHEED de películas epitaxiales se puede clasificar como un patrón de reflexión o de transmisión, dependiendo de la morfología de la superficie. Como se describe a continuación:

- Monocristal con superficie plana (bidimensional): Los electrones son reflejados desde la superficie perfectamente plana y el espacio recíproco se conforma por barras muy delgadas. El patrón de RHEED consiste de puntos sobre la zona L_0 de Laue (ver Fig. 3.3 (a) y 3.3 (d)).

- Película epitaxial con superficie plana (superficie 2D): Los electrones son reflejados desde la superficie que típicamente presenta imperfecciones, el espacio recíproco se conforma por barras de cierto grosor. El patrón de RHEED para este tipo de muestra consiste en 'rayas', como se puede observar en Fig. 3.3 (e).

- Película epitaxial con crecimiento en islas (superficie 3D): Los electrones son transmitidos a través un plano cristalino de estas islas y son dispersados a través de otro plano (ver Fig. 3.3 (b)). Como se encuentran varias capas atómicas paralelas a la superficie, el espacio recíproco está conformado por puntos. El patrón de difracción de RHEED también consistirá de puntos (Fig. 3.3 (f))

•Película policristalina: Los electrones atraviesan cristalitas orientados al azar y luego son transmitidos como se puede notar en la Fig. 3.3 (c), el espacio recíproco se muestra como una serie de esferas concéntricas. El patrón de RHEED de una película policristalina consiste de anillos concéntricos (conocidos como anillos de Debye, ver Fig. 3.3 (g)). Si una película policristalina presenta una orientación preferencial dichos anillos serán discontinuos [91].

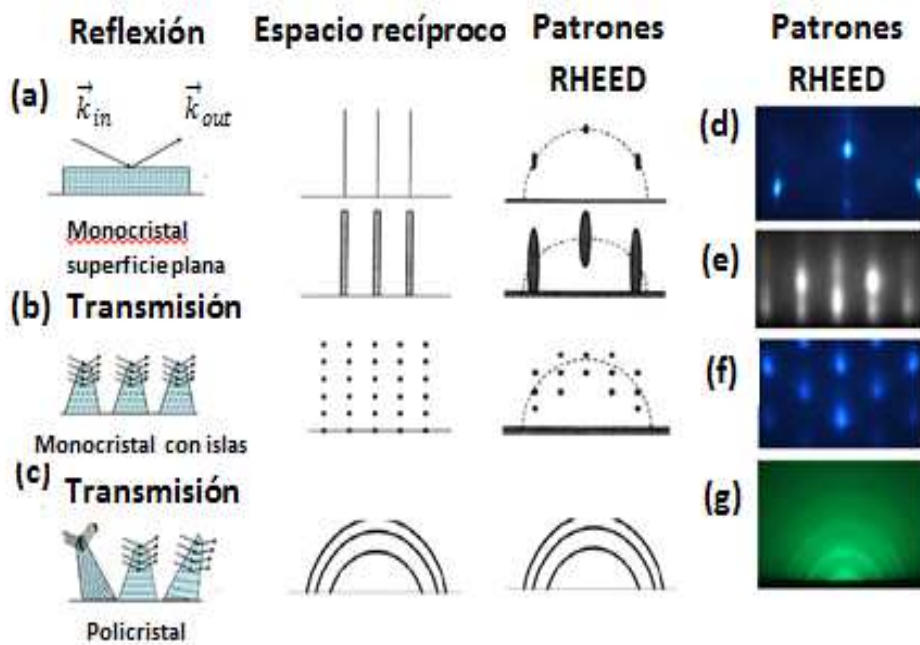


Fig. 3.3 Esquemas sobre la reflexión y transmisión del haz de electrones incidente y su respectivo patrón de RHEED para una muestra (a) monocristalina con superficie plana, (b) monocristalina con islas, (c) policristalina [90-91]. Imágenes de patrones de RHEED típicos para (d) un monocrystal [94]. Una película epitaxial (e) plana (2D) [95], (f) con islas (3D) [94] y (g) policristalina. [91, 96].

Las medidas de RHEED se realizaron en el laboratorio de Ablación Laser del CAC- CNEA, con un equipo marca Staib Ins. Instalado en la cámara del PLD. La caracterización RHEED se realiza in – situ, al finalizar cada depósito y una vez enfriada la muestra. La presión de la cámara se lleva a una atmosfera de $\sim 3 \times 10^{-6}$ mbar, previo al inicio de cada medición. El voltaje utilizado fue de 20 KV y las corrientes aplicadas estaban entre (0.01-0.03) μ A. Las muestras fueron rotadas alrededor de un eje normal a su superficie para observar la homogeneidad en la orientación cristalina de la película.

3.2 Microscopia de Fuerza Atómica

La microscopia de fuerza atómica (AFM) es una técnica muy versátil para caracterizar la topografía de superficies a escala nanométrica. Fue desarrollada en el año 1986 por G. Binnig, C. Quate y Ch. Gerber [97] y aún hoy la técnica se sigue actualizando para optimizar su prestación. El AFM es una herramienta fundamental en los estudios de nanotecnología.

El funcionamiento del AFM consiste básicamente en la compresión de una micropalanca o cantilever de constante elástica K con una punta afilada sobre una muestra en estudio. La detección precisa de la deflexión del cantiléver es fundamental en el microscopio de fuerza atómica, para esto se coloca una punta en un extremo del cantiléver, la fuerza de interacción entre la punta y la muestra se mide por la deflexión del cantiléver. Una medición precisa de la deflexión se hace con un láser que apunta a la parte posterior del cantiléver y es reflejado (Fig. 3.4). La variación de posición de la punta es detectada con un fotodiodo que detecta el cambio de posición del haz del láser reflejado. La fuerza más pequeña que se detecta en este tipo de microscopios hoy en día es del orden del pN. [98]

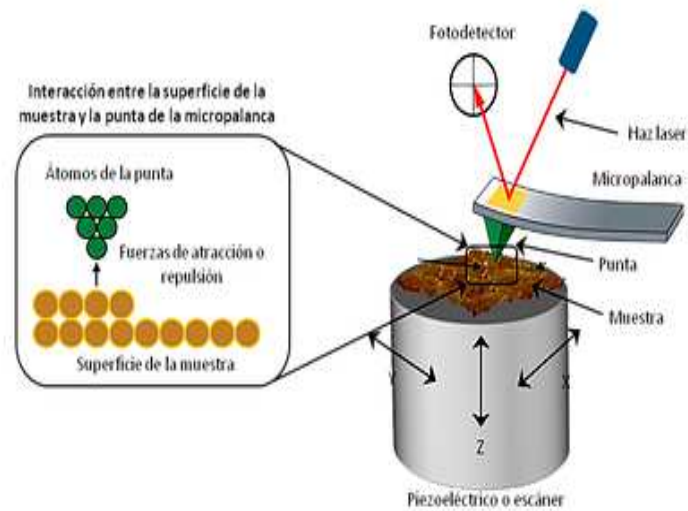


Fig.3.4 Esquema operacional de un Microscopio de Fuerza Atómica

La sonda (punta) que interactúa con la muestra es sensible a distintos tipos de fuerza. Durante el acercamiento entre punta y muestra ocurren distintas interacciones. La Fig. 3.5 muestra un esquema de las fuerzas de interacción que detecta la punta durante el acercamiento. Las fuerzas de interacción son típicamente atractivas o repulsivas. Las fuerzas de atracción electrostática son detectadas por la punta hasta alcanzar un punto de inflexión causado por fuerzas de repulsión. Una mayor reducción de la distancia entre punta y muestra empuja la punta hacia la superficie de la muestra y genera deformaciones elásticas en ambas. Los tipos de fuerza que puede detectar la punta durante su acercamiento a la muestra pueden ser de tipo van der Waals, capilares, iónicas, elásticas, electrostáticas y magnéticas, entre otras [98].

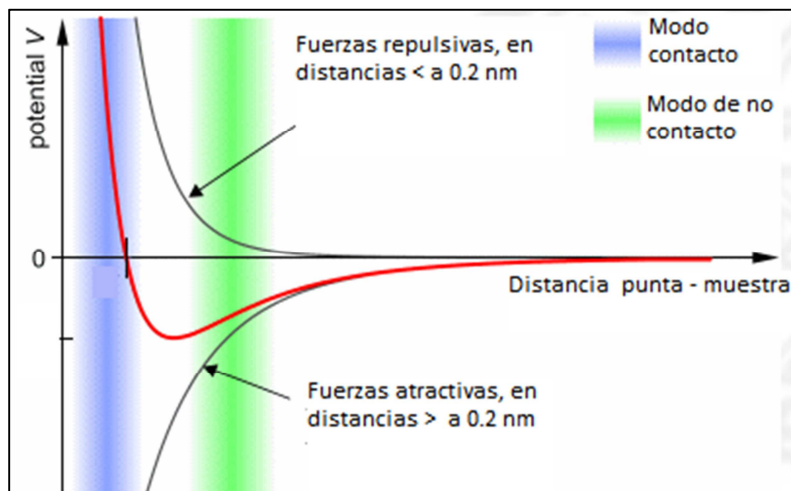


Fig. 3.5 Fuerzas de interacción que se generan a escala atómica entre la punta y la superficie de la muestra.

El modo de operación del AFM es determinante en relación a la sensibilidad de detección de la punta. El AFM opera bajo distintos esquemas o modos experimentales. Generalmente se utiliza en modo contacto o intermitente ('tapping'). En el modo contacto la punta se posiciona sobre la muestra y se mantiene fija, mientras el cantiléver se defleca. El piezoeléctrico donde se coloca la muestra se mueve respecto al cantiléver para la toma de distintos escaneos y generar de este modo una imagen topográfica de la superficie de la muestra. Una de las ventajas del modo contacto es la toma de imágenes de alta resolución, como consecuencia de esto se puede dañar la superficie de la muestra y la punta. El mecanismo de medida intermitente consiste en la oscilación del cantiléver en rangos entre (5 – 200) nm. Esta técnica es la más conveniente para analizar materiales blandos ya que preserva la muestra sin ocasionar defectos. De igual forma que en el

modo contacto las exploraciones en distintas posiciones (x, y, z) generan una imagen topográfica de la superficie.

El AFM es una técnica muy versátil como se ha mencionado y puede adaptarse para estudiar propiedades eléctricas o magnéticas. Para un mapeo de conductividad, por ejemplo, se utiliza el AFM de conducción (Conductive AFM, CAFM). En esta modalidad se utilizan puntas conductoras (Pt-Ir o diamante dopado con boro) y se aplica una diferencia de potencial constante entre la punta y la superficie de la muestra. El CAFM puede realizar simultáneamente un mapeo topográfico de la superficie y medir la corriente que circula entre la punta y la muestra. De este modo registra un mapa de la conductividad del material. El CAFM permite realizar mediciones de curvas de corriente-voltaje $I(V)$ a nivel local.

Las medidas de AFM que se realizaron durante esta tesis se realizaron en un equipo Bruker Multimode-Nanoscope IIIA. Se trabajó en modo contacto con puntas de nitruro de silicio y a temperatura ambiente. Las micrografías se tomaron en áreas de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ y $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. El barrido se hizo a una resolución de 512 líneas y a una frecuencia de barrido por línea de 1Hz. Las imágenes obtenidas fueron analizadas con el programa NanoScope-Analysis. Las medidas se realizaron en el laboratorio de AFM del CAC (Laboratorio del Dr. H. Corti).

3.3 Difracción de Rayos-X

La técnica de difracción de rayos-X (XRD) proporciona información cristalográfica de la muestra en estudio, en particular en esta tesis se utilizó para determinar la estructura cristalina, el parámetro de red y la orientación cristalina de las películas.

Si un haz monocromático de rayos-X, con longitud de onda λ incide sobre un conjunto de planos atómicos separados una distancia d , (Fig. 3.6), estos haces serán reflejados especularmente; para que ocurra una interferencia constructiva la diferencia de camino entre los haces reflejados debe ser igual a un número entero de la longitud de onda λ . La condición para obtener un pico difractado es entonces:

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

La ecuación 3.1, se conoce como la ley de Bragg [47, 99]. Donde d_{hkl} la distancia entre los planos atómicos (hkl), θ se denomina ángulo de Bragg, el número entero n es el orden de la reflexión y λ es la longitud de onda de los rayos-X.

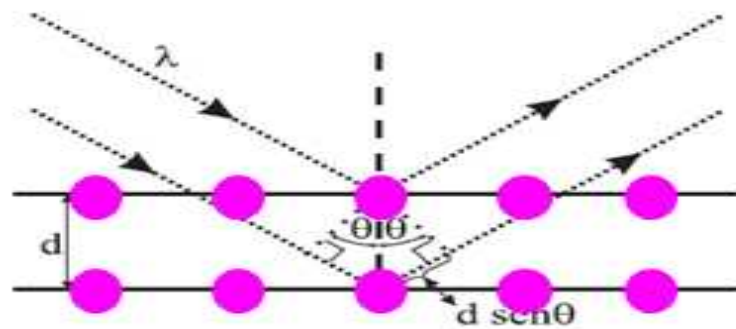


Fig.3.6 Reflexión en un conjunto de planos atómicos.

La configuración geométrica más adecuada para las medidas de difracción de rayos X (XRD) en películas delgadas epitaxiales se muestra en la Fig 3.7. Los haces provenientes de la fuente son reflejados por un espejo Göbel, formándose

haces intensos y monocromáticos paralelos entre sí, que cubren uniformemente la muestra. El haz difractado por la muestra atraviesa una rejilla y luego llega a un detector.

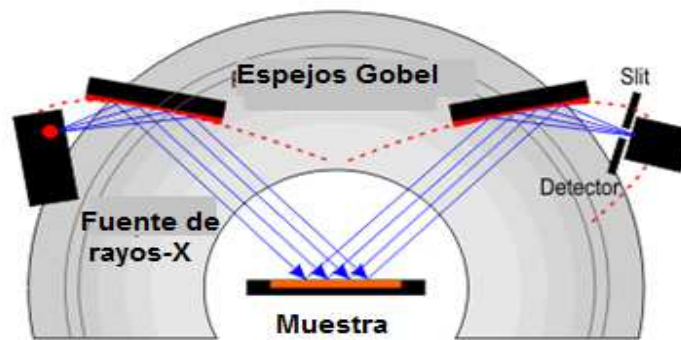


Fig.3.7 configuración del equipo de XRD

Las medidas de Difracción se realizaron en el laboratorio de Difracción de Rayos-X del CAC, CNEA (dirección Dr. Daniel Vega), se utilizó un difractómetro modelo Epyrean de la marca Panalytical equipado con un detector PIXcel3D. Las mediciones se realizaron en geometría de haz paralelo; con los siguientes parámetros:

- Rango de medición 20 a 80 °
- Paso 0.02°
- $\lambda = \text{CuK}\alpha$ (1.54059Å)

3.4 Reflectometría de Rayos-X

La Reflectometría de Rayos-X (XRR) es una técnica no destructiva que puede utilizarse sobre muestras monocristalinas, policristalinas y amorfas. Esta técnica permite determinar espesores (t) entre 3-200 nm de películas delgadas (el

límite superior del t depende de los ajustes en la configuración de medición) [100 - 101], además se puede deducir información sobre la densidad o rugosidad de las mismas.

Cuando un haz monocromático de rayos $-X$ incide sobre la superficie de una muestra a un ángulo razante ($\Theta < 5^\circ$) mayor a un cierto ángulo crítico (Θ_c) parte del haz es reflejado por la superficie y otra es transmitido dentro de esta, el haz transmitido se refleja en la capa inferior y superior del material (Fig. 3.8). Estos haces interfieren generando oscilaciones en la intensidad resultante conocidas como franjas de Kiessig. En la Fig. 3.9 se muestran patrones de interferencia para monocapas de distintos espesores, se puede notar una relación inversa entre el período de las oscilaciones y el espesor. Por otro lado, el decaimiento de la intensidad del haz reflejado proporciona información sobre la rugosidad de la muestra, un decaimiento de la intensidad revela películas rugosas. Del patron de interferencia resultante es posible determinar el espesor de la muestra (asumiendo una única capa) utilizando la siguiente expresión:

$$\theta_m^2 = \theta_c^2 + (m + \Delta m)^2 \frac{\lambda^2}{4t^2} \quad ec \quad (3.2)$$

Donde t es el espesor de la película, m el índice que identifica cada mínimo, Δm indica el tipo de extremo y toma valores de 0 y $1/2$ para mínimos y máximos, respectivamente

El índice de refracción (n) de un material para los rayos-x es ligeramente menor a 1, si una haz de rayos-X incide sobre la superficie de una muestra a un ángulo menor o igual a Θ_c , ocurre una reflexión total (en la Fig 3.9; se puede notar que por debajo de Θ_c la intensidad es constante) [102 -103]. El índice de refracción para los rayos-X puede ser calculado usando las siguientes expresiones

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad ec(3.3)$$

$$\delta = \left(\frac{r_e}{2\pi}\lambda^2\right) N_0\rho \sum_t (x_t(Z_t + f'_t)) / \sum_t x_t M_t \quad ec (3.4)$$

$$\beta = \left(\frac{\lambda}{4\pi}\mu\right) N_0\rho \sum_t (x_t(Z_t + f''_t)) / \sum_t x_t M_t \quad ec (3.5)$$

r_e : Radio del electron (2.81×10^{-9}), N_0 : Número de Avogadro, λ : Longitud de onda de los rayos-X, ρ : Densidad, Z_t : Número atómico del t-esimo átomo, M_t : Peso atómico del t-esimo átomo, x_t : Fracción de las especies t en la fórmula química, f'_t , f''_t : Factores de dispersión atómica

Se puede notar de las ecuaciones que el índice de refracción (n) se expresa como un número complejo, δ depende de la densidad y composición del material y β esta relacionado al coeficiente de absorción.

El ángulo crítico, Θ_c , esta reacionado a la densidad del material por la siguiente fórmula:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad ec (3.6)$$

Se puede notar una relación directa de Θ_c con la densidad del material. Los valores de Θ_c típicamente se encuentran entre $0.2 - 0.5^\circ$.

El estudio de sistemas basados en multicapas, donde se combinan películas de distintas composiciones y espesores; es mucho más complejo. Una de las herramientas que permite determinar espesor, densidad y rugosidad de cada película en estos sistemas es el programa Gen-X, este programa realiza los ajustes de reflectometría de rayos-X bajo el formalismo de Parrat. [104 -105]. Cabe señalar que debido a la cantidad de variables que se deben ajustar, es necesario poseer un conocimiento previo o aproximado de los parámetros involucrados (espesor, densidad, cantidad de capas, resolución instrumental, longitud de la muestra, etc).

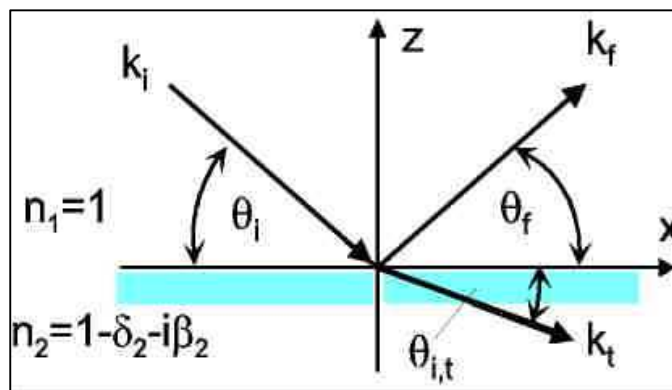


Fig. 3.8 Trayectoria del haz de rayos- X

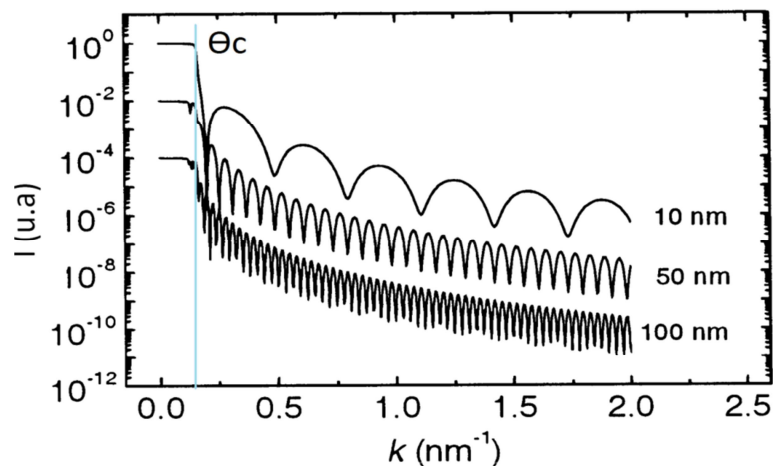


Fig. 3.9 patrones de interferencia para una monocapa con diferentes espesores sobre un sustrato [101]

Las medidas de Reflectometría de Rayos-X (XRR) se realizaron en el laboratorio de Difracción de Rayos-X del CAC (dir. Daniel Vega) y el laboratorio de Caracterización de Materiales del CAB, CNEA (dir. Adriana Serquis). En ambos casos de trabajo con un difractómetro modelo Empyrean de la marca Panalytical. Los parámetros de medición utilizados fueron

- Rango de medición 0 a 5 °
- tamaño de paso de 0.01°
- Radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.54059Å)

3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite obtener imágenes con resolución atómica al hacer incidir un haz colimado de electrones que se transmiten a través de una muestra y luego son absorbidos según las características de la zona; de este modo se obtiene una imagen aumentada en una placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del espécimen a visualizar. [106]

Otro tipo de microscopía electrónica de transmisión se basa en el enfoque de los electrones en un punto para barrer la superficie de la muestra. Esta microscopía se conoce como microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM); es compatible con técnicas de análisis como; la imagen en campo oscuro a grandes ángulos con contraste atómico (HAADF), espectroscopia de rayos X dispersado (EDX), entre otras técnicas. El modo STEM-HAADF alcanza una resolución espacial de hasta 0.08 nm. El HAADF es una técnica bastante sensible al número atómico (Z). Los átomos más pesados se dispersan a ángulos más altos, en consecuencia se detecta una mayor señal para los átomos con Z más alto, la imagen

resultante muestra a estos átomos más brillantes en comparación a los más livianos. En la Fig. 3.10 se muestra una imagen STEM, se puede apreciar el contraste atómico-Z.

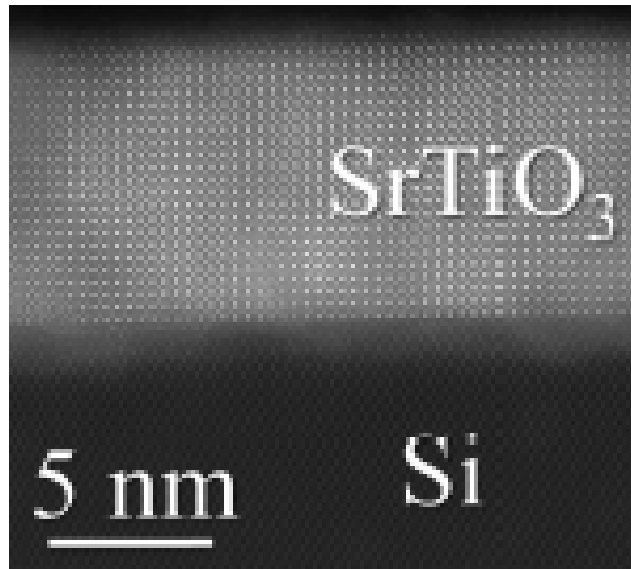


Fig. 3.10 Imagen STEM- HAADF; película epitaxial de SrTiO₃ sobre silicio. [107]

3.6 Espectroscopia de energía dispersiva por rayos X

La técnica de espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (EDX) se utiliza para caracterizar la composición química de una muestra en estudio. Cuando los átomos en un material se ionizan por la incidencia de un haz de partículas cargadas emiten rayos X característicos. El análisis del espectro de los rayos X emitido permite identificar los elementos presentes en la muestra irradiada y su concentración en la misma. [108]

Las medidas de Microscopia Electrónica de Transmisión se realizaron en el laboratorio de microscopia avanzada en Zaragoza, España con un microscopio FEI

Titan. El TEM está equipado con un módulo de barrido que permite operar en modo STEM y detectores de campo oscuro (DF) y anular de alto ángulo (HAADF). El equipo cuenta con un corrector de aberración esférica de la lente objetivo (CETCOR de la compañía CEOS) para obtener imágenes de altísima resolución. El sistema incluye un espectrómetro de longitud de onda de rayos-X, EDX. Las medidas fueron realizadas por la Dra. M. Aguirre.

3.7. Medidas de transporte

Las medidas de transporte se hicieron en una configuración de cuatro puntas [109]. La corriente eléctrica es aplicada en los dos contactos externos, midiéndose la caída de tensión en los contactos internos (Fig. 3.11). Las medidas se realizaron en un criostato, en un rango de temperatura 50K-300K y con campos magnéticos aplicados de hasta 7kG.

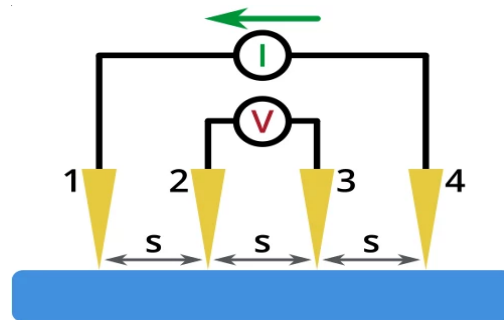


Fig. 3.11. Medida de cuatro puntas sobre una muestra plana.

3.8 Medidas de propiedades magnéticas

El estudio de las propiedades magnéticas de las películas delgadas se realizó a través de medidas de magnetización en función de temperatura y campo magnético. Las mismas fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante

(VSM) y un SQUID, respectivamente. El VSM se basa en la ley de inducción de Faraday, la muestra se hace oscilar cerca de bobinas de detección, induciendo un voltaje proporcional a su momento magnético. Por otro lado, el magnetómetro SQUID utiliza bobinas superconductoras y se basa en el efecto Josephson [110].

El magnetómetro de muestra vibrante pertenece al Lab. Propiedades Eléctricas y Magnéticas del CAC-CNEA y permite realizar experimentos entre 50K y 400K y campos magnéticos de hasta 3T. El SQUID, de la Red Nacional de Magnetismo (Laboratorio de Bajas Temperaturas FCEyN-UBA) funciona entre 4K y 400K y campos magnéticos de hasta 7T.

I. Resultados y Discusiones

La tesis tuvo como objetivo principal integrar distintos tipos de óxidos en sustratos de silicio, tendiendo a la fabricación de materiales multiferroicos artificiales. A lo largo de las diferentes etapas se optimizó el crecimiento de películas delgadas de manganitas, capas metálicas de LaNiO_3 (LNO) y del ferroeléctrico BaTiO_3 (BTO). Finalmente, se logró integrar bicapas de tipo LSMO/BTO en Si (001). En las secciones de este capítulo se describirán las distintas etapas del trabajo, incluyendo la optimización del proceso de crecimiento de los distintos materiales y su caracterización estructural, magnética y eléctrica cuando corresponda.

Las caracterizaciones realizadas por distintas técnicas permitieron explorar la morfología de la superficie y orientación cristalina de las películas, así como evaluar sus propiedades magnéticas y eléctricas. A través de mediciones de difracción de electrones de alta energía por reflexión (RHEED) llevadas a cabo en la cámara del sistema de ablación laser luego de los depósitos se realizó un primer análisis de la morfología y calidad cristalina de las muestras. La velocidad de crecimiento de las películas se determinó por reflectometría de rayos X (XRR). A posteriori se realizaron medidas de microscopia de fuerza atómica (AFM) para cuantificar la rugosidad de las películas y por difracción de rayos X (XRD) se confirmó la estructura cristalina y se determinó su orientación. En algunos casos, se analizaron las interfaces entre los diferentes constituyentes de la multicapa con microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (STEM- HAADF) y se probó la estequiometría de las muestras con medidas de espectroscopia de rayos X (EDX). Las propiedades magnéticas se estudiaron midiendo curvas de magnetización en función de campo magnético y temperatura en magnetómetros de muestra vibrante (VSM) y SQUID. Las propiedades de transporte se investigaron

mediante la adquisición de curvas de resistencia en función de campo magnético y temperatura en configuración de cuatro puntas.

Los resultados se presentan a continuación, organizados en cuatro capítulos en los cuales se describen los procesos de crecimiento y caracterización de los distintos sistemas. Cabe mencionar, que los capítulos se complementan entre sí, ya que se han crecido heteroestructuras donde se combinan las distintas películas.

4. Crecimiento y caracterización de *buffer* CeO₂/YSZ sobre silicio (001).

En este capítulo se describe el crecimiento y las características de la superficie y cristalinidad de las capas “tapón” o *buffers* utilizadas para integrar las películas delgadas de óxidos con sustratos de silicio. Cabe mencionar nuevamente, que los dos compuestos utilizados, YSZ y CeO₂, poseen estructuras cristalinas cúbicas tipo fluorita, por lo que se espera un crecimiento coherente entre las capas. Para identificar las muestras con facilidad se utilizará la nomenclatura YSZ(t) o CeO₂(t), donde t es el espesor de la película en nm. Se definieron los parámetros de crecimiento de la bicapa *buffer* para los cuales se obtuvo superficies suaves y crecimiento epitaxial. [17, 111-113]

4.1 Crecimiento de capas *buffer* de CeO₂/YSZ

La capa de YSZ fue crecida directamente sobre silicio, analizándose su superficie y cristalinidad in-situ. Posteriormente se examinó en detalle la superficie por AFM para determinar su rugosidad y la estructura y orientación cristalina de las películas con medidas de XRD. De acuerdo a estos análisis se fijaron los parámetros de crecimiento de estas películas. A continuación, se procedió con el crecimiento de la ceria (CeO₂) sobre la circonia, llevándose a cabo los mismos análisis. Cabe mencionar, que se decidió utilizar un espesor para el CeO₂ menor a 40 nm, porque se observó una mejor topografía de la superficie para las películas de menor espesor.

4.2 Velocidades de crecimiento de las capas de CeO₂/YSZ

Con la finalidad de calibrar la velocidad de crecimiento de las capas *buffer* se realizaron medidas de reflectometría de rayos-X (XRR) variando el tiempo de depósito. En la Fig. 4.1 se muestran los patrones de XRR de películas de YSZ y CeO₂. Los espectros corresponden a muestras de distintos espesores crecidas sobre sustratos de silicio. Se puede distinguir claramente una relación entre el período de oscilaciones y el espesor de cada película. A partir de dichos patrones de interferencia se identifican los mínimos locales que se relacionan con el espesor de la muestra. En la Fig. 4.2 se muestra la gráfica de la posición de los mínimos al cuadrado en función del orden de interferencia correspondientes a las señales anteriormente mostradas. Se puede observar una relación lineal de cuya pendiente se extrae el espesor (d) de la película, utilizando la ec. 3.2, ($\Theta_m^2 = \lambda^2/4d^2 (m+\Delta m)^2 + \Theta_c^2$), donde m es el orden de interferencia y Δm indica el tipo de extremo ($\Delta m=0$, al tomar los mínimos en el espectro). Las velocidades de crecimiento de las películas son 0.2 Å/p y 0.6 Å/p para la YSZ y CeO₂, respectivamente.

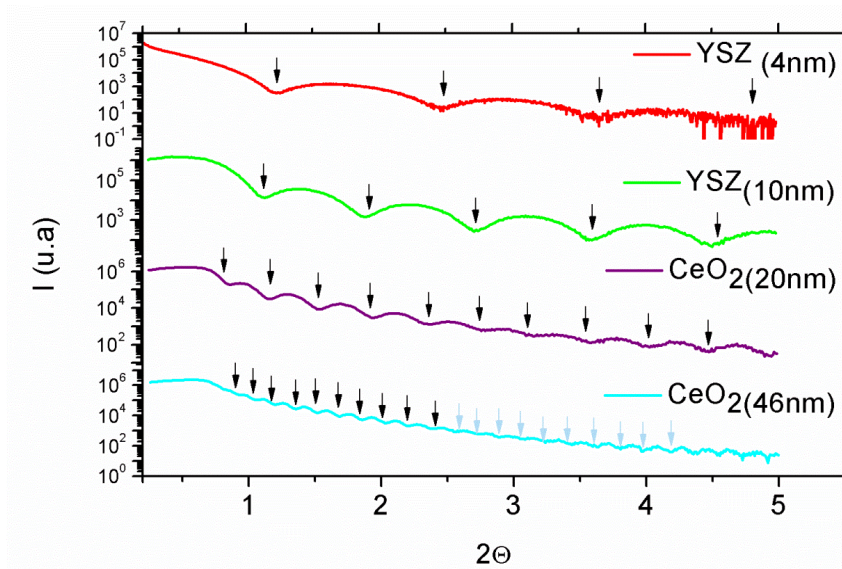


Fig. 4.1. Patrones de XRR de películas de YSZ y CeO₂ crecidas sobre sustratos de silicio. En la figura se indican los espesores de cada film

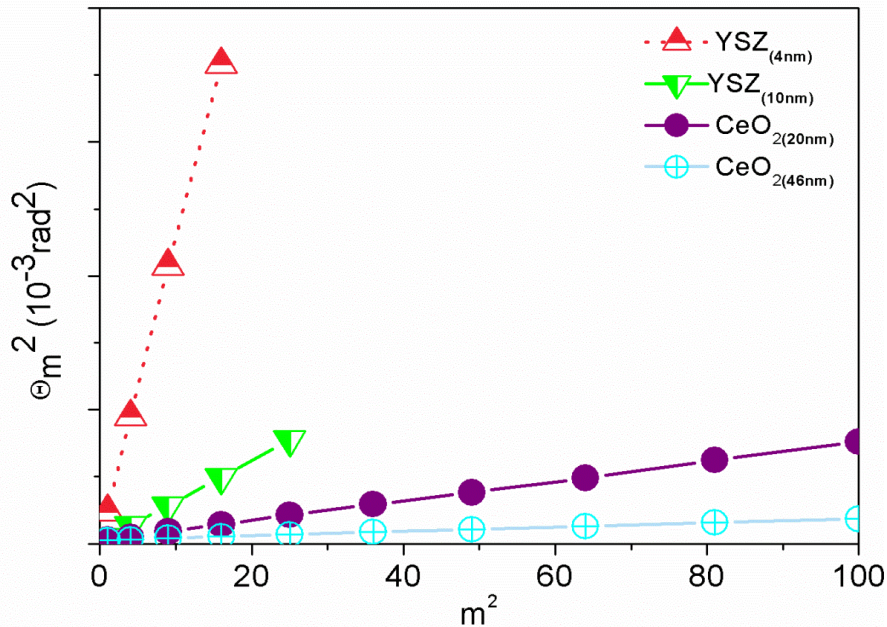


Fig. 4.2 Posición de los mínimos en función del orden de interferencia para películas de YSZ y CeO₂.

4.2.1 Ajuste del espesor de la bicapa

En la Fig. 4.3 se muestra el patrón de XRR para la bicapa *buffer*. Se utilizó el programa Gen-X [105] para realizar el ajuste de dicha curva y determinar el espesor de las muestras. En un primer ajuste se fijaron todos los parámetros a excepción de los espesores de las capas, de manera de resolverlo de manera independiente. Luego, se fijaron estos valores para deducir la rugosidad de las capas. En la figura se puede notar que el ajuste presenta un buen acuerdo con la señal medida. Los valores de los espesores determinados por el ajuste son 20.5nm y 29.0nm para las capas de YSZ y CeO₂, respectivamente. Estos valores son similares a los determinados por TEM para las bicapas (ver más adelante). Las rugosidades

deducidas del ajuste son de 0.2 nm y 0.5 nm para la película de CeO₂ y YSZ coincidente con los resultados obtenidos por AFM y TEM. Se puede notar el buen ajuste de la curva con una buena definición incluso cerca del ángulo crítico ($\Theta_c \sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$). La bondad del ajuste (FOM) es de 8.8×10^{-2} .

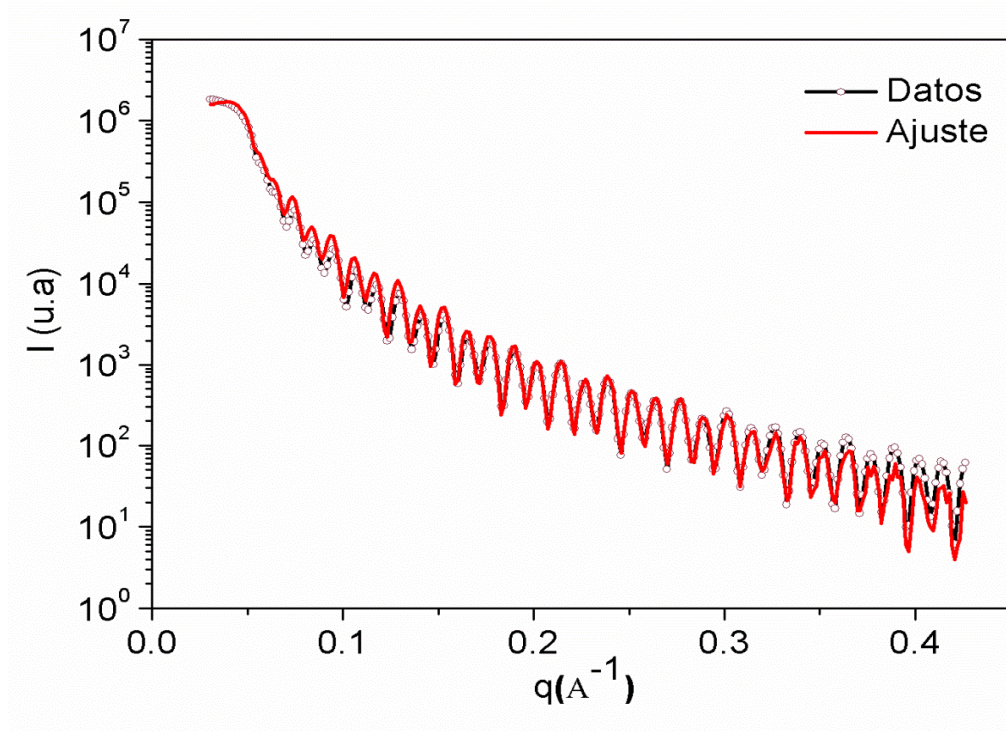


Fig.4.3 Medidas de XRR (\square) y ajuste (—) de la bicapa buffer.

4.3 Morfología y calidad cristalina de YSZ y CeO₂

Los patrones de RHEED de las capas se capturaron en dos geometrías diferentes de manera de determinar inhomogeneidades en la orientación del crecimiento. Las experiencias se realizaron con el haz de electrones incidente a lo largo del borde del sustrato y a 45° del mismo. Las imágenes de la Fig. 4.4 (a) y (b) corresponden a la superficie de la YSZ. De los patrones se puede inferir que la película presenta un crecimiento homogéneo y coherente. El patrón rayado sugiere un crecimiento en 2D, posiblemente en modo Stranski–Krastanov. [90, 114-115]

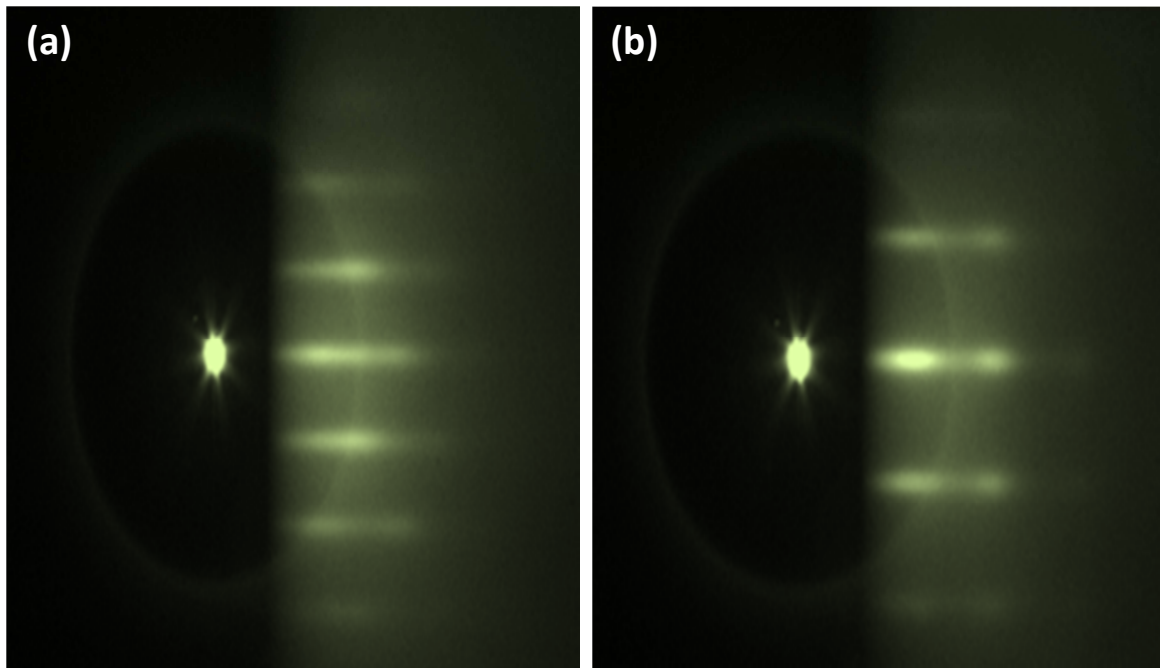


Fig. 4.4 Patrones de RHEED de la película de YSZ(20nm) tomados para un haz de electrones que inciden (a) en dirección paralela y (b) en dirección aproximada a 45° del borde del sustrato.

Los patrones de la capa de CeO_2 crecida sobre la circonia se observan en la Fig. 4.5 (a) y (b). Las imágenes indican homogeneidad en la orientación de crecimiento. Por otro lado, se puede notar una leve diferencia en la anchura de las líneas si se compara con el patrón de RHEED de la circonia, indicando que la capa de ceria es relativamente más rugosa que la película de circonia. El patrón rayado indica que la capa de ceria presenta un crecimiento epitaxial y en modo Stranski–Krastanov (2D). [94, 116]

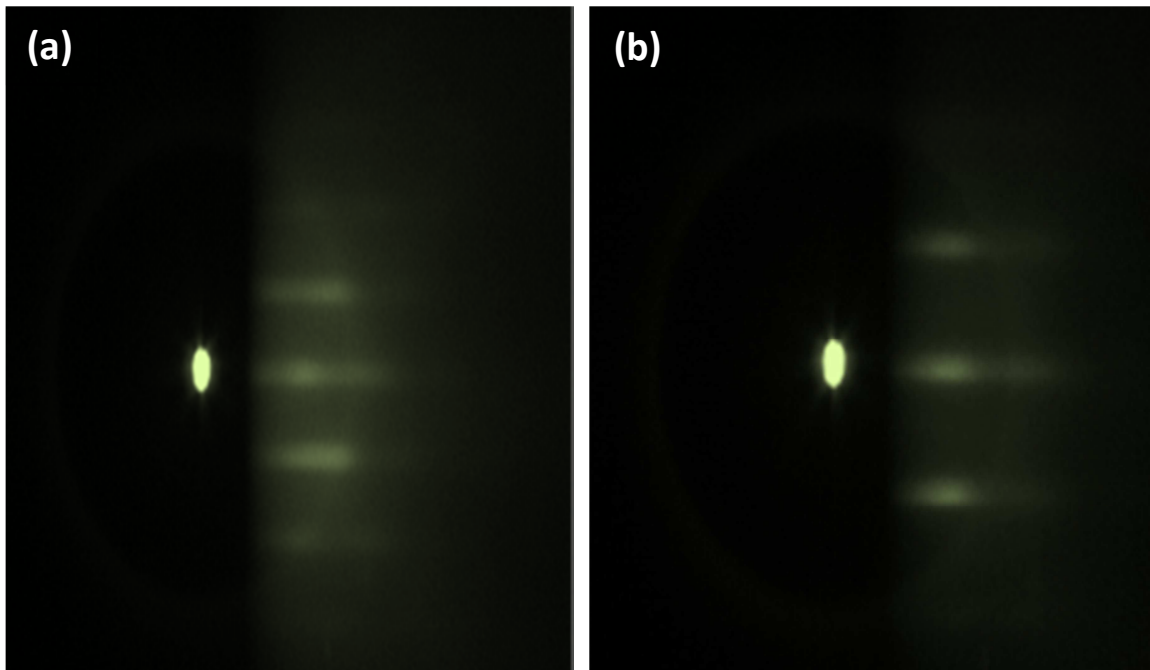


Fig. 4.5 Patrones de RHEED de la película de CeO_2 (30nm) crecida sobre YSZ//Si (001) tomados con un haz de electrones incidentes (a) en dirección paralela y (b) en dirección aproximada a 45° respecto del borde del sustrato.

4.4 Topografía de la superficie

La topografía de la superficie tomada por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) de la capa de YSZ (20nm) se muestra en la Fig. 4.6. De esta imagen se puede notar una superficie uniforme conformada por terrazas, con ancho aproximado de 15 nm y altura aproximada de 0.1 nm. A partir de esta micrografía se determinó una rugosidad media cuadrada (RMS) de 0.1 nm. Este valor de rugosidad es similar al determinado para la superficie de un sustrato de silicio. [117]. El resultado está en buen acuerdo con los patrones rayados de RHEED.

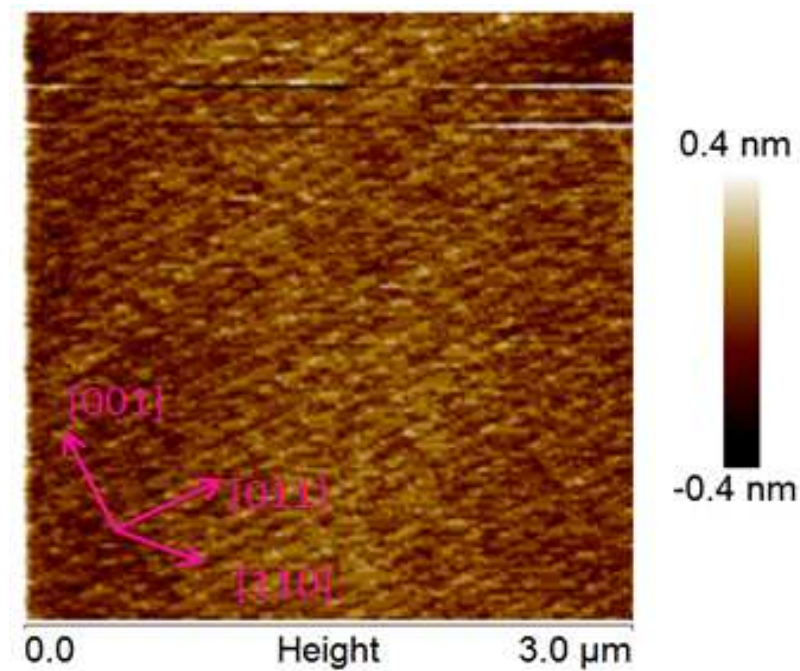


Fig.4.6 Imagen de AFM de YSZ(20nm) tomada en un área de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$

La micrografía de la capa de CeO_2 (30nm) se muestra en la Fig. 4.7. A partir de dicha imagen se determinó una RMS de 1.2 nm; este valor es similar a los reportados para dicha película crecida sobre diferentes sustratos [118-122]. La topografía de la superficie está conformada por terrazas con algunos contrastes indicando que estas presentan distintas alturas. Se determinó a partir de la micrografía terrazas con alturas entre 1.4 - 0.5 Å, con ancho aproximado de 50 nm. La suavidad de la superficie está en concordancia con el patrón rayado de RHEED para dicha película.

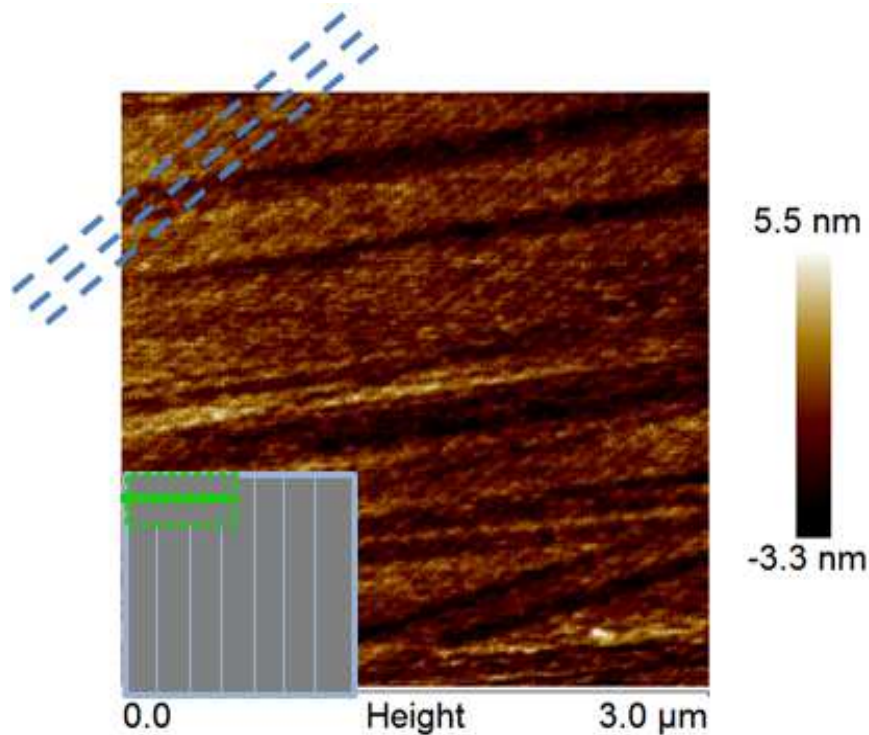


Fig.4.7 Imagen de AFM de la capa de CeO_2 (30nm) sobre YSZ//Si (001) tomada en un área de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, las líneas cortadas ayudan a observar las terrazas. Inset: esquema de la dirección en la cual se estudiaron las terrazas.

4.5 Espesores e interfaces bicapa 'buffer'

Mediante medidas STEM-HAADF se examinaron las interfaces entre las capas, el valor de rugosidad en la interface y el espesor de las películas del sistema $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}$ (001). El detalle de la interface de YSZ//Si (001) se observa en la Fig. 4.8 (a). De esta micrografía se puede notar la presencia de una capa amorfa de SiO_2 con espesor aproximado de 3 nm entre la capa de YSZ y el sustrato (las líneas cortadas muestran la capa de SiO_2). La rugosidad de esta interface YSZ/ SiO_2 es de aproximadamente 1.5 nm (la línea sólida indica donde se mide dicha rugosidad).

Por otro lado, la imagen del *buffer* CeO_2/YSZ se muestra en la Fig. 4.8 (b). La interface se nota abrupta (indicada por la línea amarilla) y la rugosidad determinada en dicha interface es cerca de 0.8 nm.

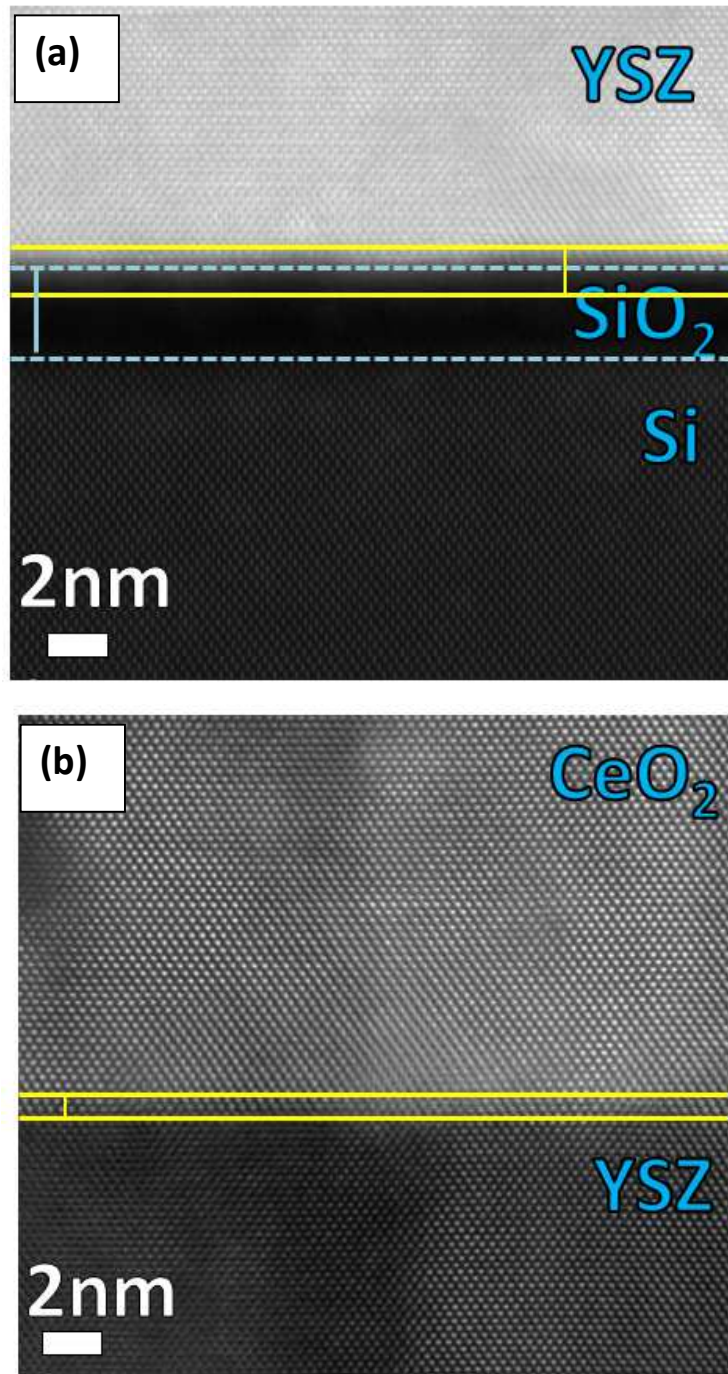


Fig. 4.8 (a) Imágenes STEM-HAADF de la interface YSZ/SiO₂. (b) Imágenes STEM-HAADF de la interface CeO₂/YSZ.

4.6 Caracterización estructural

Los difractogramas de rayos-X correspondientes a las muestras YSZ(20nm) y CeO₂(30nm) se observan en la Fig.4.9 (a) y (b), respectivamente. Se puede notar que la muestra de YSZ(20nm) presenta en el rango medido un pico intenso que corresponde a la reflexión (002) de la circonia. Además, se observan otros picos que se corresponden con el sustrato de silicio y otros de menor intensidad que no se lograron identificar. Por otro lado, se puede observar en el difractograma de la muestra CeO₂(30nm) solo picos (00h) correspondientes a las capas de YSZ, CeO₂ y del sustrato. En buen acuerdo con los estudios realizados por TEM, las medidas de rayos-X y los patrones de RHEED constatan el crecimiento epitaxial de las buffer. A partir de los difractogramas se calculó el parámetro de red fuera del plano de cada una de las películas (a_{o-p}) obteniéndose $a_{o-p-YSZ} = (5.172 \pm 0.003) \text{ \AA}$ y $a_{o-p-CeO} = (5.435 \pm 0.005) \text{ \AA}$, respectivamente. El valor del a_{o-p} para la YSZ, no se corresponde con el desajuste positivo entre el sustrato y la película, hecho que puede ser explicado por la presencia de la capa de óxido que se forma entre la película y el sustrato (ver sección anterior). Por otro lado, el valor del a_{o-p} para el CeO₂ está en consistencia con el desajuste negativo entre las capas de CeO₂ y YSZ.

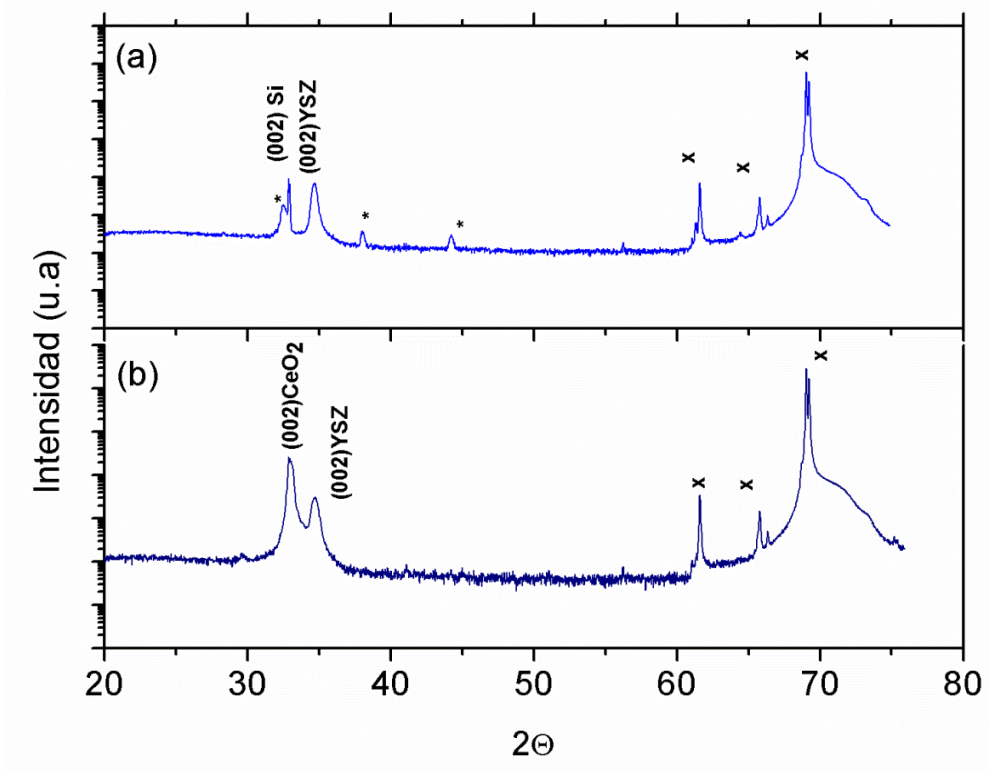


Fig. 4.9. Difractograma de rayos X para las muestras (a) YSZ (20nm) y (b) CeO₂(30nm). Donde (x) señala las reflexiones del sustrato y (*) indica reflexiones que no se lograron identificar con la película o el sustrato.

5. Crecimiento y caracterización de manganitas ferromagnéticas $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ crecidas sobre $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}$ (001)

En este capítulo se mostrará las características estructurales de películas ferromagnéticas de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) crecidas sobre sustratos de silicio recubiertos con capas de CeO_2/YSZ y la caracterización de sus propiedades eléctricas y magnéticas. Para identificar las muestras con facilidad se utilizará la nomenclatura LSMO(*t*), donde *t* es el espesor de la película en nm, por ejemplo; la muestra de LSMO de 75 nm de espesor se escribe como LSMO(75nm). Se hizo un esfuerzo en crecer películas de buena calidad cristalina, baja rugosidad e interfaces bien definidas. Con ese objetivo se variaron parámetros de crecimiento como temperatura del sustrato y la distancia blanco-sustrato. La superficie de las muestras fue analizada in-situ por RHEED y luego por AFM, la estructura y orientación cristalina de la multicapa fue estudiada por XRD. Medidas de STEM-HAADF permitieron caracterizar las interfaces entre los constituyentes y confirmar el ordenamiento atómico en las películas. La estequiometría de las multicapas se determinó por medidas EDX. Las propiedades magnéticas de la manganita se estudiaron por medidas de magnetometría mientras que las propiedades de transporte se investigaron haciendo mediciones de resistividad en función de campo magnético y temperatura.

5.1 Crecimiento de películas de LSMO

Unas series de películas de LSMO de espesores (*t*) entre 10 - 75 nm fueron crecidas utilizando un láser de Nd: Yag con longitud de onda de 266 nm y densidad energía de 2 J/cm². El depósito de la multicapa se realizó en un solo proceso ya que

el equipo cuenta con una plataforma de multiblancos. El crecimiento de la película de LSMO se realiza sobre el sistema de capas buffer CeO₂/YSZ empleando una presión de oxígeno en la cámara de 0.3 mbar. Con el objetivo de optimizar la calidad cristalina de las películas y la rugosidad de sus superficies, se depositaron películas variando la temperatura del sustrato en un rango de 700 a 850 ° C. También se analizaron películas crecidas variando la distancia blanco-sustrato entre 8 y 5 cm. Al realizar distintos análisis sobre la superficie de las películas se encontró que la temperatura de crecimiento y la distancia blanco - sustrato óptima es de 800 ° C y 5.7 cm, respectivamente. La velocidad de crecimiento (v_c) se determinó por medidas de reflectometría de rayos-X dando como resultado $v_c = 0.3 \text{ \AA/p}$.

5.2 Morfología y calidad cristalina

Con la finalidad de mostrar resultados representativos de las series de multicapas crecidas con diferentes parámetros; a continuación se muestran patrones de RHEED para películas de LSMO de diferente espesor.

Las imágenes de RHEED del LSMO(25nm) y LSMO(75nm) crecido a 700 ° C, se muestra en Fig. 5.1 (a) y (c), respectivamente. Se puede notar que la película LSMO(25nm) presenta un patrón de RHEED conformado por anillos concéntricos, este tipo de patrón sugiere que la película es policristalina con una textura u orientación preferencial [91]. Por otro lado la película LSMO(75nm) presenta un patrón de puntos que indica una superficie muy rugosa o con crecimiento 3D (Volmer -Weber) [90, 94, 123]. En la Fig. 5.1 (b) y (d) se muestran patrones rayados de RHEED que corresponden a las muestras LSMO(25nm) y LSMO(75nm) crecidas a 800 ° C, respectivamente, esto indica un crecimiento epitaxial con superficie plana, e indica un crecimiento tipo Stranski–Krastanov. [90, 114].

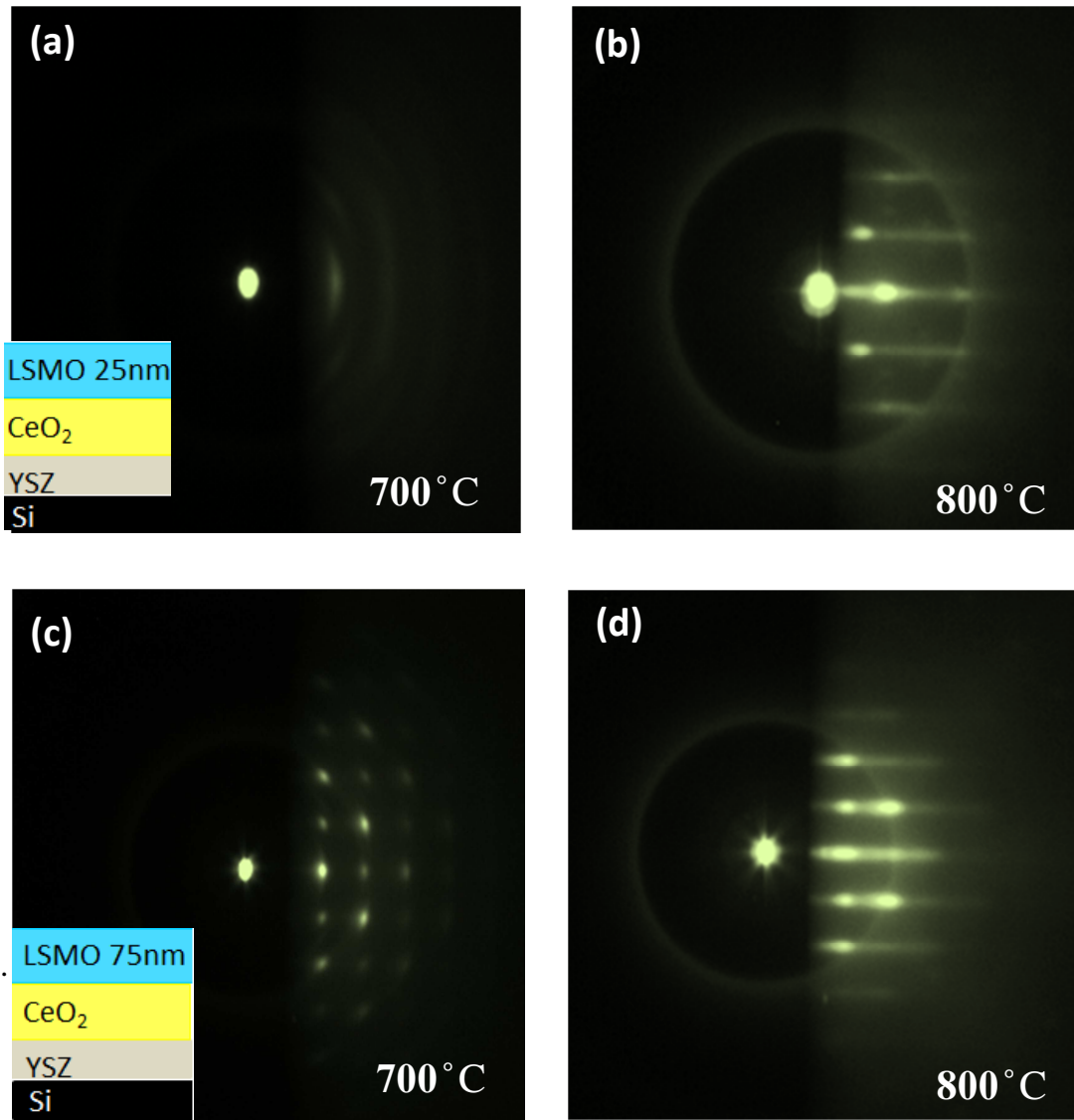


Fig. 5.1 Patrones de RHEED correspondientes a películas LSMO(25nm) crecidas a (a) 700 °C (b) 800 °C y del LSMO(75nm) crecidas a (c) 700 °C (d) 800 °C.

5.3 Topografía de la superficie

En la Fig. 5.2 se observa la imagen de AFM de la película de LSMO(75nm) crecida sobre el sistema de capas buffer en silicio (CeO₂/YSZ//Si), de esta micrografía se determina una RMS de 0.7 nm aproximadamente; este valor de

rugosidad es relativamente mayor que el de la capa CeO_2 , en buen acuerdo con el incremento del espesor total del apilamiento. La topografía de la superficie está conformada por granos compactos de ancho entre 20 - 40 nm y altura entre 0.5 y 3.0 nm, aproximadamente. En el inset se muestra el histograma de altura correspondiente, el mismo sigue una distribución gaussiana con ancho a mitad de altura 0.72 nm, aproximadamente dos celdas unidad, indicando la buena calidad de la superficie. La altura media de la superficie a partir del histograma es de $1.04 \text{ nm} \pm 0.36 \text{ nm}$. La topografía y rugosidad de la superficie es consistente con los patrones rayados de RHEED (Fig.5.1 (d)) [123]. Esta morfología se ha observado en películas de LSMO crecidas sobre otras capas buffer o directamente sobre sustratos monocristalinos; por ejemplo, películas de LSMO de 55 nm de espesor crecidas sobre STO//Si presentaron una RMS de 2.0 nm. [69]. Cabe mencionar que el espesor total de este apilamiento es un poco mayor a 100 nm y que dicha topografía y rugosidad es comparable a la de películas de LSMO crecidas sobre silicio por técnicas más complejas como la de epitaxia por haces moleculares [37]

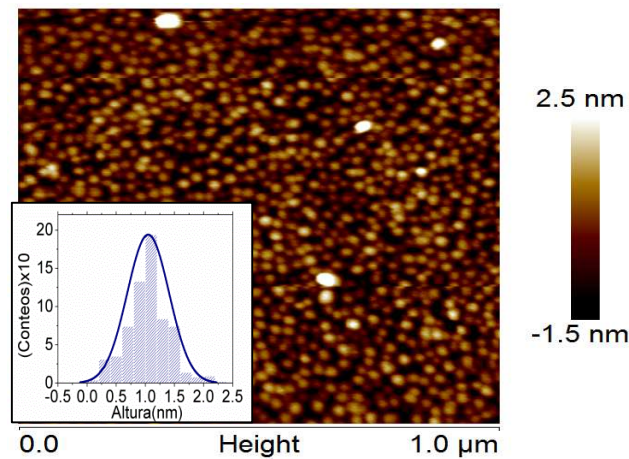


Fig. 5.2 Imagen de AFM de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de la muestra LSMO(75nm) crecida a 800°C . Inset histograma de altura.

5.4 Análisis de la estructura cristalina

El difractograma del sistema LSMO/ CeO_2 /YSZ//Si se muestra en la Fig. 5.3. Se puede notar que solo se observan reflexiones (00h) de las tres capas que

conforman la heteroestructura, es decir, YSZ, CeO₂ y LSMO. El detalle de la reflexión (002) de las películas de LSMO(75nm) y LSMO(25nm) se muestra en el inset de la figura, en el mismo se puede observar que la intensidad y posición del pico dependen del espesor de la película. Se puede observar un corrimiento del pico hacia menores ángulos de difracción cuando el espesor de la película se reduce, indicando un incremento del parámetro de red fuera del plano, como consecuencia de tensiones de compresión en el plano de la película. De hecho, los parámetros de red fuera del plano (a_{o-p}) calculados a partir del difractograma son: $3.887 \pm 0.001 \text{ \AA}$ y $3.890 \pm 0.001 \text{ \AA}$ para el (LSMO75nm) y (LSMO25nm), respectivamente. Además, el incremento del ancho a la mitad de la altura (FWHM) del pico (002) de 0.3 a 0.6°, señala que la película más delgada presenta mayores defectos, posiblemente por tensiones en su red. Cabe mencionar que estos valores de FWHM revelan una buena calidad cristalina para dichas películas crecidas por PLD. [74, 115]

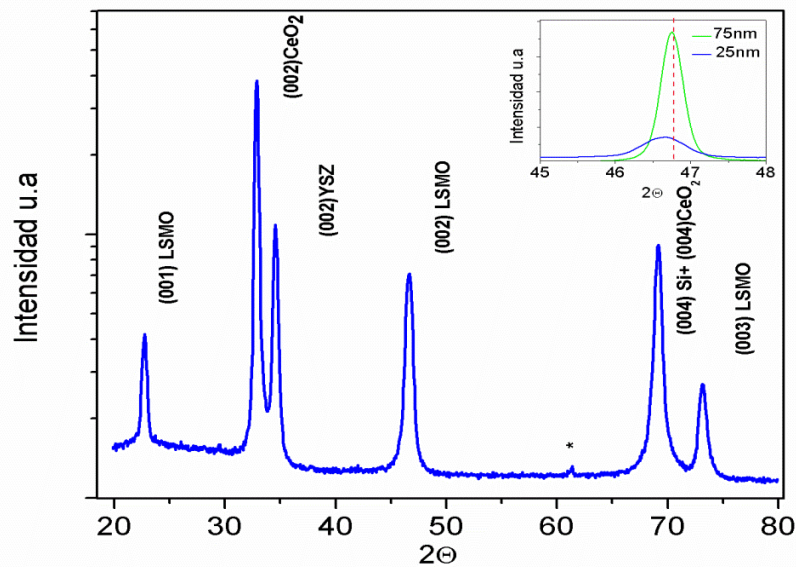


Fig. 5.3 Difractograma de la multicapa LSMO/CeO₂/YSZ//Si(001). (*) Indica reflexión $K\beta$ del plano del Si (004). Inset. Detalle de la reflexión (002) del LSMO(75nm) (verde) y LSMO(25nm) (azul). La línea vertical indica la posición del pico de difracción del LSMO (002) en volumen.

En la Fig. 5.4 se muestra el FWHM del pico (002) del LSMO en función de la temperatura de crecimiento determinado por medidas de difracción de rayos-X. Se puede notar que la calidad cristalina de la película mejora al incrementar la temperatura de crecimiento (T_s) y el espesor de la película.

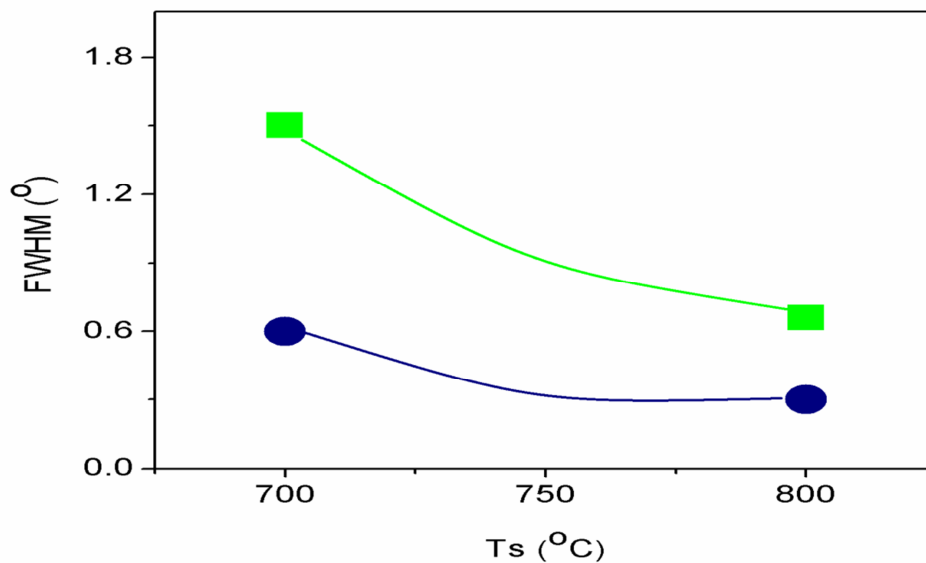


Fig. 5.4 FWHM del pico (002) del LSMO en función de la temperatura de crecimiento. LSMO(25nm) (■), LSMO(75nm) (●)

5.5. Análisis de las multicapas por microscopía electrónica de transmisión

El perfil de la muestra del LSMO(75nm) sobre $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}$ (001) obtenido por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se observa en la Fig. 5.5, los constituyentes se muestran etiquetados; se puede notar que la multicapa presenta interfaces bien definidas y espesores uniformes a lo largo del apilamiento. El espesor de cada capa determinado es de 75, 30 and 20 nm para el LSMO, CeO_2 y YSZ, respectivamente. Se puede notar que la manganita presenta

una superficie ondeada, esta morfología se ha observado típicamente en los óxidos de perovskita crecidos sobre silicio por PLD; posiblemente como consecuencia de tensiones inducidas a lo largo del apilamiento en la multicapa [124-125]. Con la finalidad de examinar la interface se realizaron medidas de HRTEM acoplada con un detector anular de campo oscuro a ángulo alto (HAADF), en la Fig.5.6 se muestra una micrografía que corresponde a la interface de LSMO/CeO₂, la rugosidad de dicha interface es cerca de 0.7 nm (estimada por la escala nanométrica de la imagen). Además, la micrografía de alta resolución permite poner de manifiesto el crecimiento epitaxial de ambas películas en consistencia con el patrón rayado de RHEED y las medidas de XRD.

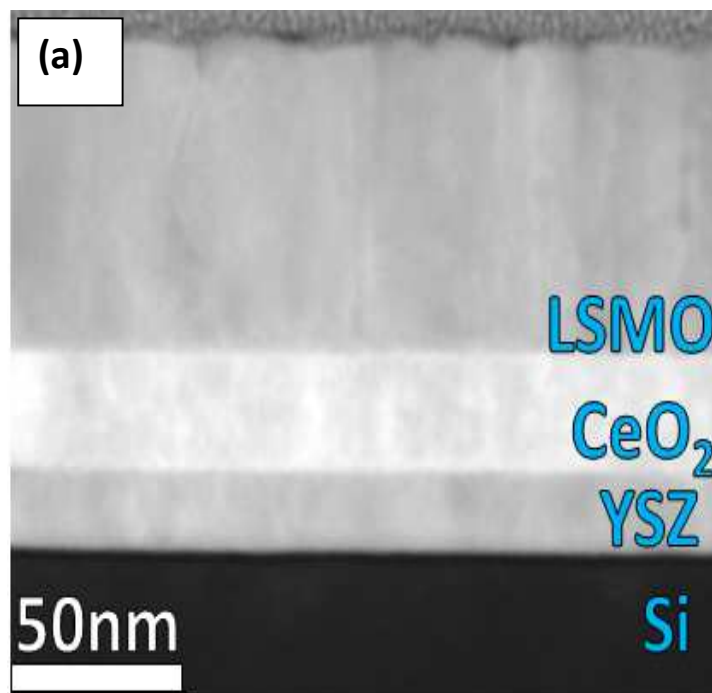


Fig. 5.5 Multicapa completa LSMO/CeO₂/YSZ//Si (001)

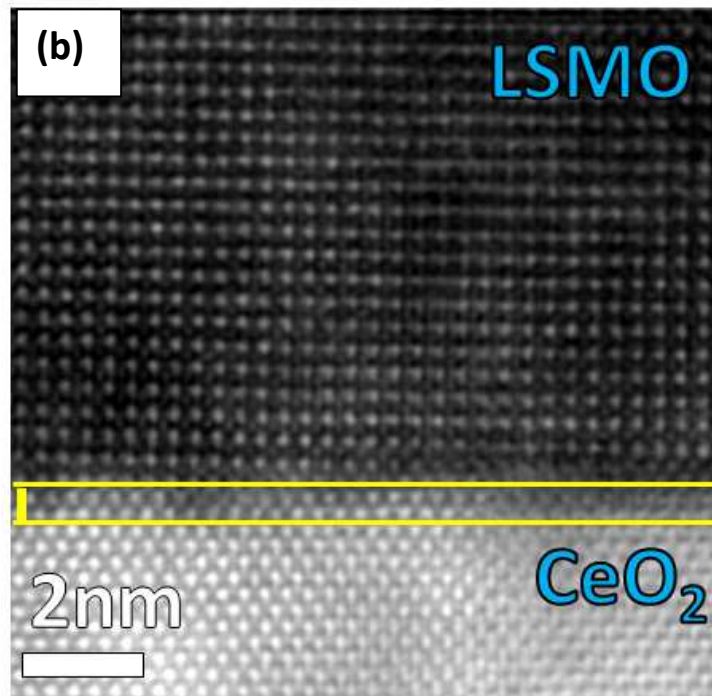


Fig. 5.6 Imagen HRSTEM-HAADF de la interface LSMO/CeO₂.

5.6 Estudio de tensiones

Con la finalidad de conocer el estado de las tensiones en los distintos constituyentes se realizó un análisis de fase geométrico (GPA) [126-127] sobre las imágenes de STEM- HAADF de la multicapa (Fig. 5.7 (a)). El mapa de tensiones en la dirección del plano E_{xx} y fuera del plano E_{yy} se muestra en la Fig. 5.7 (b) y (c), respectivamente; estos mapas se analizan haciendo uso del código de color mostrado bajo las imágenes [128-130]. La tendencia del color hacia valores negativos (color azul o verde) indica tensiones de compresión sobre la celda cristalina en una dirección determinada. Por el contrario, una tendencia hacia valores positivos en la escala (color rojo o amarillo) señala un parámetro de celda expandido. De dichos mapas se puede notar que las capas buffer presentan un alto grado de defectos, sin embargo, es posible inferir que sus celdas cristalinas se encuentran comprimidas en el plano (E_{xx}) y expandidas fuera del plano (E_{yy}) de dichas películas. Por otro lado, la película de LSMO se puede notar relajada y sin defectos. El análisis de la

estructura cristalina se realiza desde el silicio. Estos resultados son consistentes con los desajustes de red que presentan dichas películas.

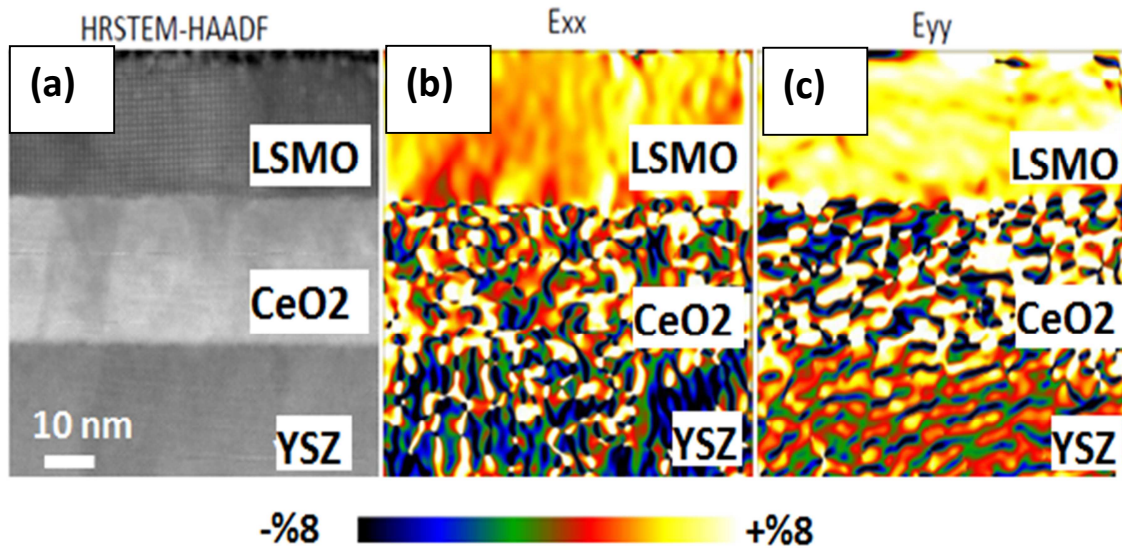


Fig. 5.7 (a) Imagen HRSTEM-HAADF de la multicapa LSMO_(25nm)/CeO₂/YSZ//Si. Mapa de tensiones en la dirección en (b) el plano (Exx) y (c) fuera del plano (Eyy)

5.7 Relación epitaxial entre las capas

Para determinar la relación epitaxial entre los distintos componentes de la multicapa se aplicó a las imágenes de HRSTEM-HAADF la transformada rápida de Fourier (FFT), obteniéndose así los patrones de difracción que se muestran en la figura 5.8 (a-d). En estas figuras se constata un ordenamiento cristalino coherente en la multicapa, como el parámetro de red del CeO₂ es similar a la distancia diagonal entre los átomos de manganeso del LSMO, la celda cristalina de la perovskita rota 45° en el plano del CeO₂, reduciendo el desajuste de red entre el LSMO y el CeO₂, el desajuste disminuye de 30 a 1%, aproximadamente, favoreciendo el crecimiento

epitaxial de la manganita. En la Fig. 5.8 (e) se puede observar una vista superior del arreglo atómico descrito. Por otro lado, las capas de YSZ y CeO_2 crecen cubo sobre cubo en silicio. La relación epitaxial entre las capas en la heteroestructura se determinó como: $[100] \text{LSMO} (001) \parallel [110] \text{CeO}_2 (001) \parallel [110] \text{YSZ} (001) \parallel [110] \text{Si} (001)$

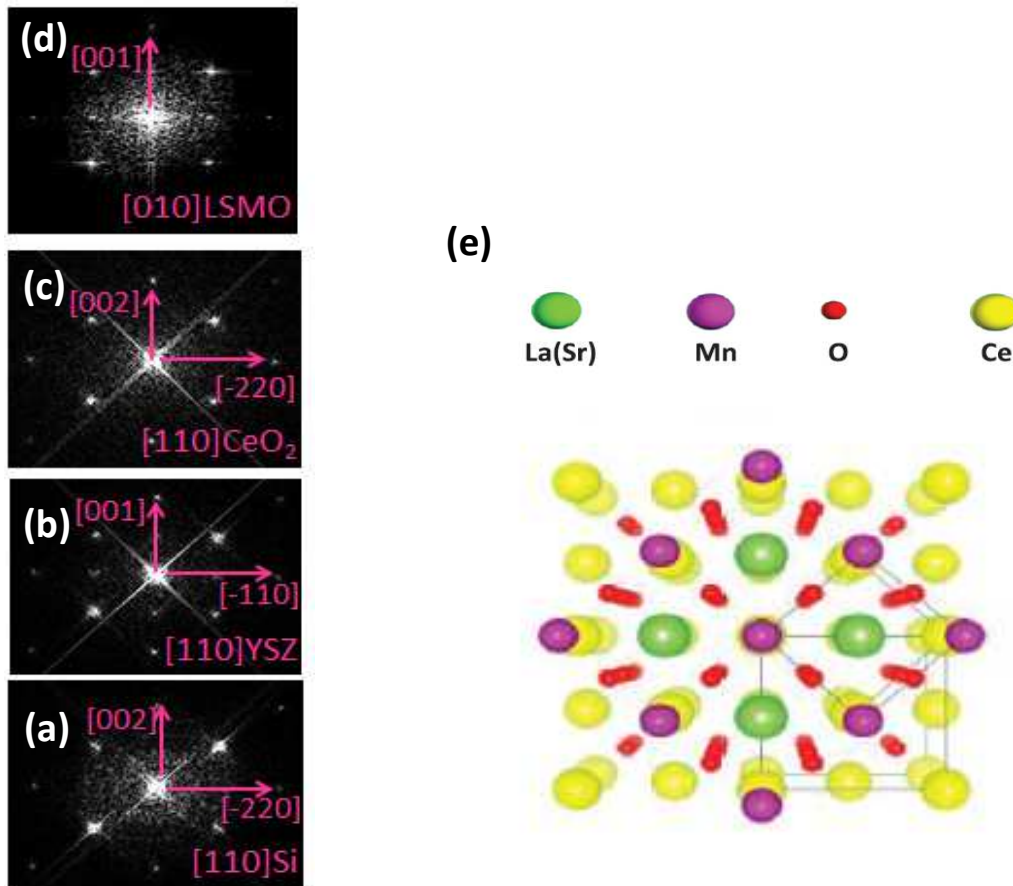


Fig. 5.8 Patrón de Difracción de (a) Si, (b) YSZ, (c) CeO_2 y (d) LSMO, respectivamente. (e) Esquema del crecimiento del LSMO sobre el CeO_2 (vista superior).

5.8 Perfil de composición químico

Con la finalidad de analizar la estequiometría de los distintos componentes de la multicapa se realizaron medidas de EDX, el perfil de composición obtenido para la multicapa LSMO/CeO₂/YSZ//Si (001), a lo largo de la dirección [001] se muestra en la Fig. 5.9, en dicha imagen se indica la dirección a lo largo de la cual se realizó el perfil. En la parte superior se observan los distintos elementos que componen la multicapa, además, se puede notar interfaces marcadas entre las distintas capas. Las capas buffer preservan su estequiometría. La película de LSMO se encuentra ligeramente deficiente de oxígeno. Se determinaron espesores de 24, 35 y 85 nm para las capas de YSZ, CeO₂ y LSMO, respectivamente.

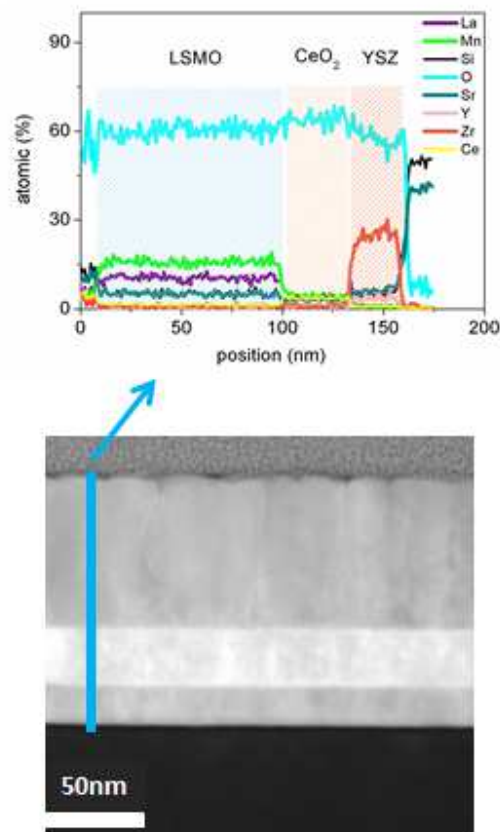


Fig. 5.9 Perfil de composición por EDX de la multicapa LSMO/CeO₂/YSZ//Si

5.9 Propiedades Magnéticas del LSMO sobre CeO₂/YSZ//Si

Se realizaron medidas de magnetización en función de campo magnético, $M(H)$, a 10 K, para un conjunto de películas de LSMO de espesores entre 10 - 75 nm crecidas sobre CeO₂/YSZ//Si (001). En la Fig. 5.10 se puede notar que las muestras presentan comportamiento ferromagnético como es típico del LSMO. La magnetización de saturación es cercana a la del material en volumen ($\sim 550 \text{ emu/cm}^3$) y está en concordancia con los valores reportados en la literatura [131]. Al comparar las curvas de $M(H)$ de la película de LSMO integrada en silicio con las de muestras de espesor similar crecidas directamente sobre sustratos de STO [131], se encuentra que la manganita crecida integrada en silicio presenta campo coercitivo (H_c) mayor que la manganita crecida directamente sobre STO ($H_c \sim 25 \text{ Oe}$). Esto puede ser una consecuencia de un mayor efecto de las tensiones y por la presencia de defectos en la red o distorsiones [132-133]. Los valores de campo coercitivo (H_c) se encuentra entre 250-450 Oe para las películas de LSMO integradas en silicio.

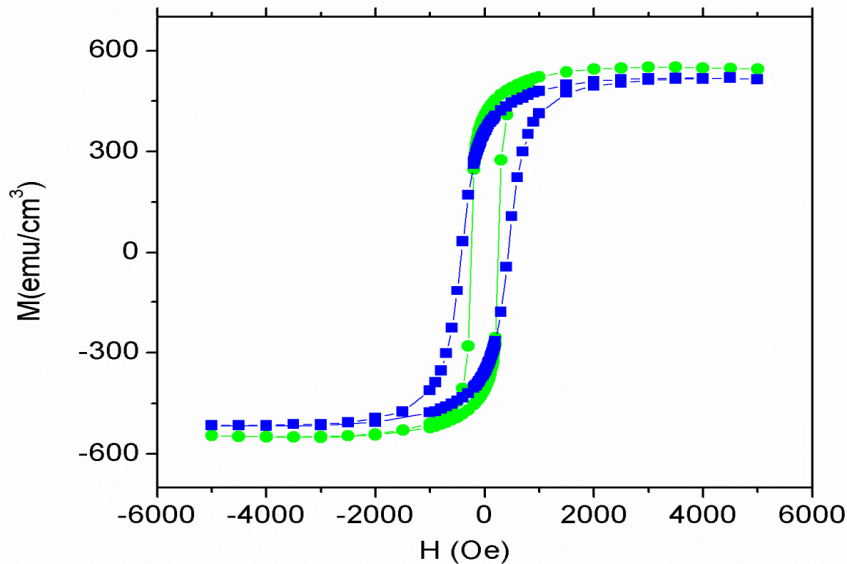


Fig. 5.10 Magnetización en función de campo a 10 K, para una película de LSMO(75nm) (●) y LSMO(10nm) (■) crecida sobre CeO₂/YSZ//Si (001)

La relación del campo coercitivo (H_c) y del cociente entre las magnetizaciones de remanencia y saturación (M_r/M_s) en función del espesor (t) de la película de LSMO integrada en silicio, se puede observar en la Fig. 5.11. Donde se puede notar que el campo coercitivo (H_c) se reduce mientras que el cociente M_r/M_s incrementa cuando el espesor de la película aumenta. La dependencia del campo coercitivo con el espesor puede estar relacionada con defectos o deformaciones en la interfaz entre LSMO/ CeO_2 (algunos de los análisis realizados en esta tesis revelan deformaciones de red en dicha interfaz) [134, 135], así como por variaciones en la anisotropía uniaxial [136]. De hecho el cociente M_r/M_s indica relativos cambios en la anisotropía uniaxial con el espesor, posiblemente por distorsiones o defectos en la red cristalina, además, los valores determinados respaldan la buena calidad cristalina de las películas.

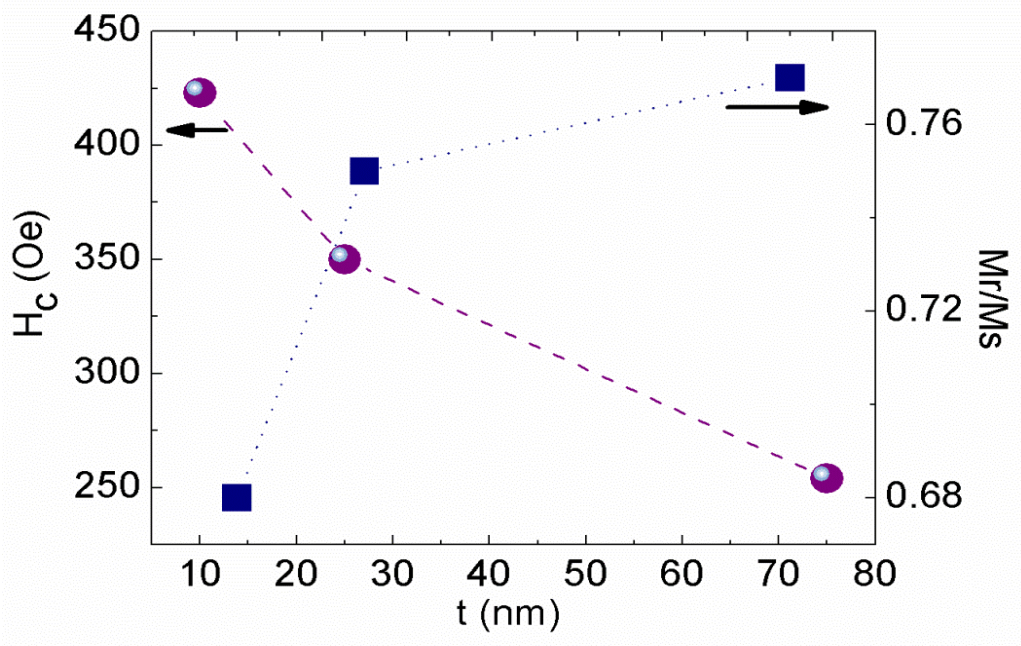


Fig. 5.11 H_c y M_r/M_s en función del espesor (t) del LSMO crecido sobre $CeO_2/YSZ//Si$.

La dependencia en temperatura de la magnetización en películas de distintos espesores se muestra en la Fig. 5.12. Se observa que la transición ferromagnética-paramagnética (FM/PM) se encuentra por encima de la temperatura ambiente para todas las muestras, en un excelente acuerdo con los resultados observados en muestras monocristalinas [26]. Se calculó la derivada de la magnetización (dM/dT) para determinar el valor de la temperatura de transición FM/PM, los valores son: 355 K y 330 K para la película de 75nm y 10 nm, respectivamente. La menor temperatura de transición, observada en los films más delgados podría explicarse como una consecuencia más de la mayor presencia de defectos y distorsiones de la red cristalina por efectos de las tensiones inducidas por el sustrato al disminuir el espesor. Estos datos están en acuerdo a los datos extraídos de los ciclos $M(H)$ y también con los resultados de la caracterización estructural de estas muestras. Las propiedades magnéticas de las manganitas son muy sensibles a las tensiones de red o distorsiones ya que estas afectan directamente las interacciones $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$. [34, 35] Cabe mencionar, que estos resultados están en concordancia con otros trabajos realizados en películas de LSMO integradas en silicio o crecidas directamente sobre sustratos de óxidos [37, 70, 131]

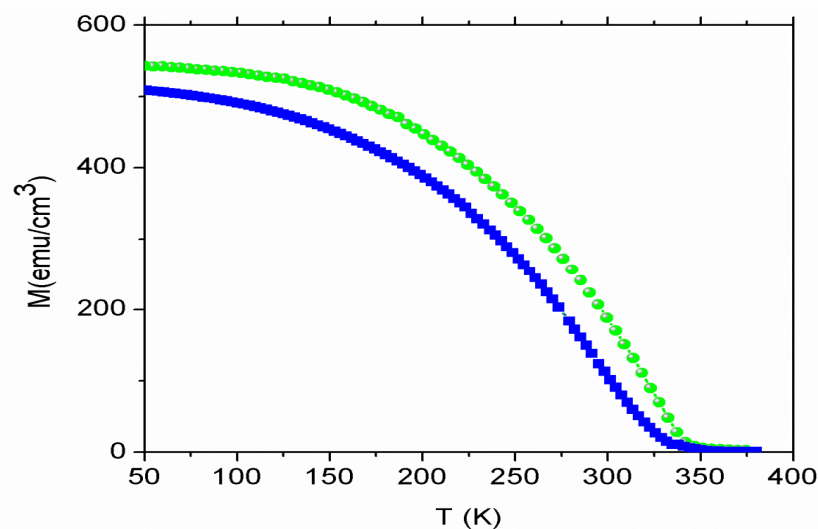


Fig. 5.12 Magnetización en función de temperatura de películas de LSMO de 75 (●) y 10 (■) nm crecidas sobre $CeO_2/YSZ/Si(001)$.

5.10 Propiedades de transporte del LSMO sobre CeO₂/YSZ//Si

El comportamiento de la resistividad en función de la temperatura ρ (T) (Fig. 5.13) para las películas de LSMO revela la presencia de una transición metal-aislante alrededor de 300 K, T_{MI} . Este resultado está relacionado con la temperatura de transición FM/PM observada por las mediciones de magnetización en función de temperatura, la correlación entre las propiedades magnéticas y eléctricas es típico de los sistemas donde domina los mecanismos de doble intercambio y un prototipo que muestra estas relaciones son las manganitas. Estos efectos se pueden explicar por la interacción entre los electrones itinerantes 'eg' y los espines localizados. Se puede notar que la película más delgada presenta una transición T_{MI} menor a la de la película más gruesa, esto posiblemente se debe a una mayor distorsión de la red o defectos, como se observó del ancho a mitad de altura (FWHM) por XRD para las películas como función del espesor, se puede suponer como una consecuencia de los desajustes de red entre la manganita y la película de cerio; esta suposición es consistente con el análisis de tensiones realizado por STEM, donde se puede notar defectos por deformaciones en la interfaz LSMO/CeO₂. Por otro lado, el valor de resistividad para la película de mayor espesor es similar al reportado para muestras masivas [26]. La resistividad de la película más delgada es un orden de magnitud mayor en comparación y la temperatura de transición, T_{MI} , en ambas muestras de distinto espesor es comparable a las de películas de LSMO crecidas directamente sobre sustratos monocristalinos.

El estudio de la resistividad a $T < T_{MI}$ se ha realizado utilizando distintos modelos que puedan describir la física subyacente; como polarones de espín, dispersión de un magnon, etc. Se optó por analizar los resultados utilizando un modelo simple, como:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5} T^{4.5} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde el primer término se relaciona con una resistividad residual atribuida a defectos, el segundo a una resistividad asociada por la dispersión electrón-electron y el tercero a la dispersión entre magnones. Cabe mencionar que la dispersión con un único magnon esta inicialmente prohibida en sistemas tipo half-metal, sin embargo, Furukawa [137] demostró que dicho mecanismo también está presente en las manganitas si se toma en cuenta el comportamiento no rígido de la estructura de banda debido a fluctuaciones de espín a una temperatura finita. Suele atribuirse un término cuadrático también a este tipo de mecanismo, al igual de la inclusión de un término cúbico. Puesto que la intención de esta caracterización es esencialmente demostrar la calidad de las muestras y sus principales características, no se ha realizado un ajuste de las curvas con más parámetros libres y por consiguiente mayor grado de incerteza en su definición. Como se muestra en la Fig. 5.13 (a y b) los ajustes de la expresión planteada con los datos son muy buenos.

Los parámetros obtenidos de los ajustes se muestran en la tabla 1. Se puede notar un aumento de la resistividad residual al disminuir el espesor de la película, en acuerdo con los resultados de magnetización y con los distintos análisis estructurales donde se determina un incremento de defectos y distorsiones en la red cristalina del LSMO al reducir el espesor de la película (consistente con los análisis de XRD (FWHM) y el mapa de deformaciones de red por STEM). Cabe mencionar, que el orden de magnitud de la ρ_0 es similar al reportado para películas de LSMO fabricadas por MBE [138] y de monocristales [139] aportando un nuevo elemento para valorar la calidad de las muestras. En cuanto a los otros coeficientes, resultan poco dependientes del espesor del mismo orden de magnitud que el encontrado en películas de óxidos similares [140]

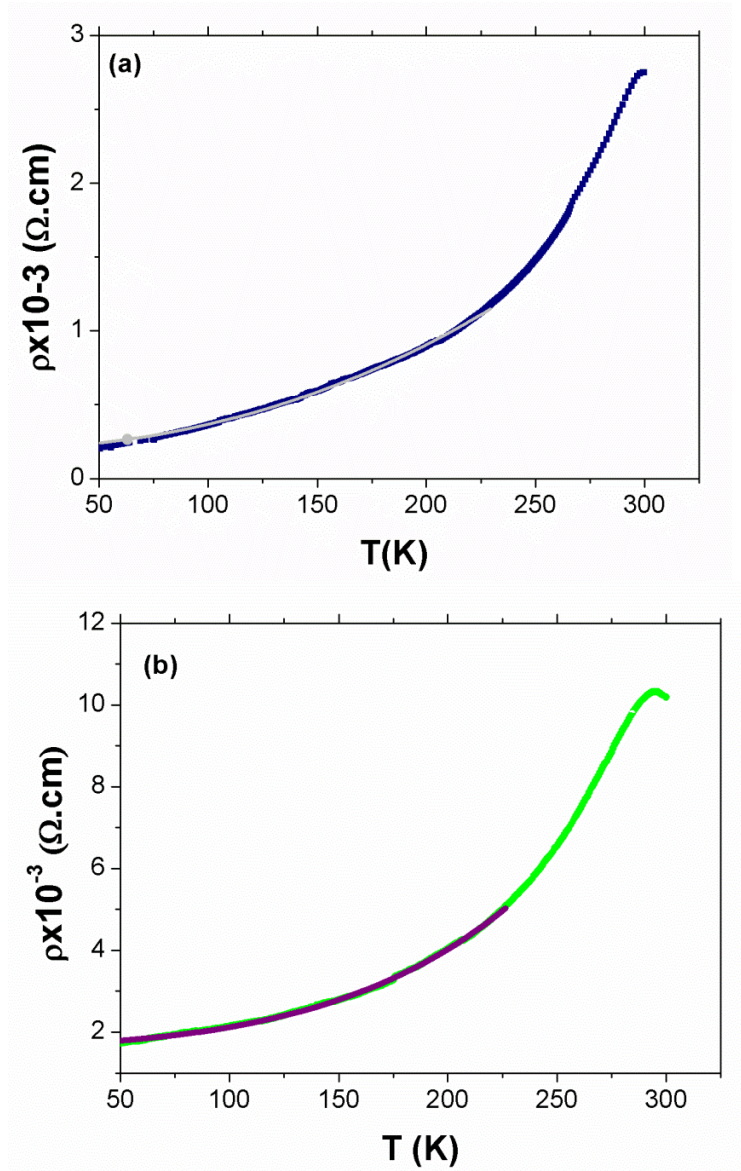


Fig. 5.13 Resistividad en función de temperatura para películas de LSMO de espesor (a) 75nm (■) y (b) 10 (■) nm.

Tabla. 5.1. Valores determinados de los coeficientes de la ecuación (1); Películas de $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ integradas en sustratos de silicio.

t [nm]	ρ_0 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	ρ_2 [$\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$]	$\rho_{4.5}$ [$\Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^{4.5}$]
75	2E-04	1.6E-08	5.8E-15
10	1.7E-03	4.0E-08	3.2E-15

Las curvas de magnetoresistencia MR ($\Delta R/R = (R(H) - R(0))/R(0)$) para películas de LSMO(75nm) y LSMO(10nm) medida cerca de la temperatura de transición magnética se muestran en la Fig. 5.14. Se puede notar que ambas películas muestran comportamiento de magnetoresistencia colosal (CMR) como es típico en películas de manganita epitaxiales [38, 46, 141]. La magnetoresistencia por unidad de campo fue determinada de $0.9 \% \text{ KOe}^{-1}$. Este resultado es similar a los reportados para manganitas integradas en silicio [70, 142]

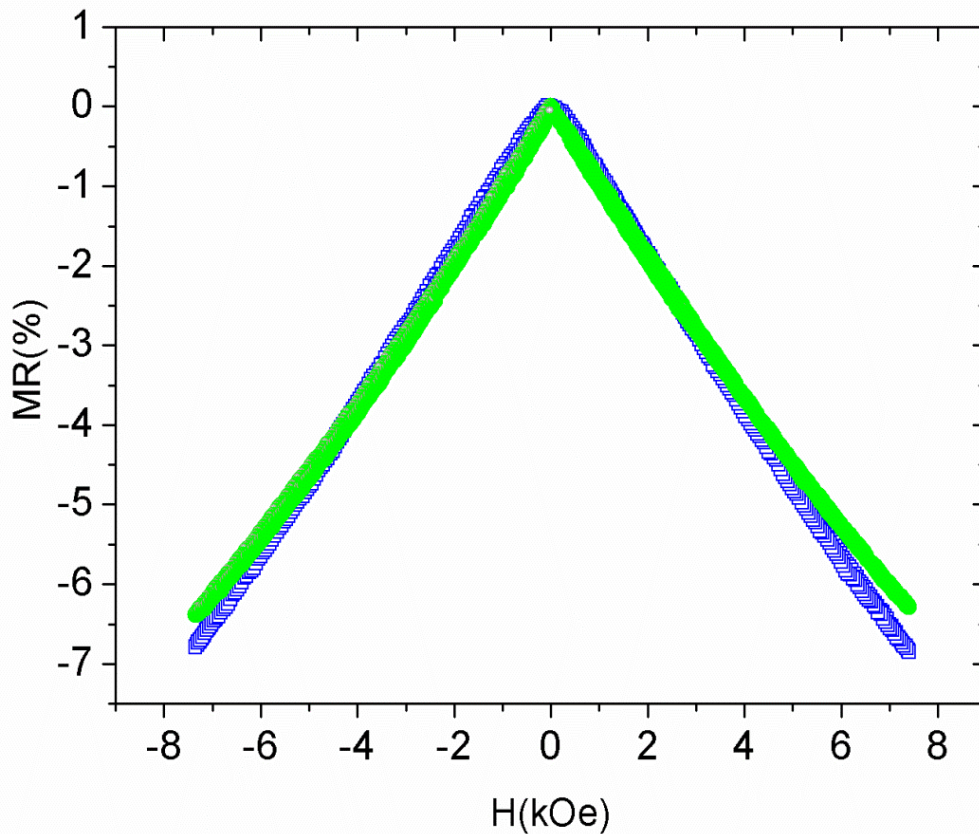


Fig. 5.14 Magnetoresistencia como función de campo magnético en películas de LSMO de 75 nm (●) y 10 nm (□) crecidas sobre $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}$. Medidas a 320 K y 300 K, respectivamente.

6 Diseño y construcción de multiferroicos integrados en silicio

Este capítulo está dedicado al diseño y desarrollo de multiferroicos LSMO/BTO (MF). Se busca una multicapa que habilite a realizar ensayos de inversión de polaridad del ferroeléctrico por lo que se plantea la inserción de electrodos metálicos de un lado y otro de la capa ferroeléctrica. Se seleccionó al LaNiO_3 (LNO) como electrodo inferior, dado su carácter metálico y estructura tipo perovskita, compatible con el resto de los componentes del MF buscando minimizar los desajustes de red, lograr superficies suaves e interfaces definidas y un crecimiento cristalino de buena calidad del sistema integrado en silicio.

Se presenta a continuación las distintas etapas de esta construcción. En una primera sección, se presenta la optimización del crecimiento del LaNiO_3 . A continuación, se introduce el trabajo realizado sobre el depósito de BaTiO_3 , seguidamente la fabricación de la heteroestructura $\text{La}_{0.33}\text{Sr}_{0.66}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$ integrada en silicio y finalmente se presenta la construcción de un segundo sistema multiferroico.

6.1 Crecimiento y Caracterización de películas delgadas de LaNiO_3 sobre $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}$ (001)

En esta sección se muestra las características de películas de LaNiO_3 (LNO) crecidas sobre sustratos monocristalinos de silicio utilizando como capas buffer CeO_2/YSZ . Se utilizará como nomenclatura para identificar las muestras con

mayor facilidad LNO(t), donde t es el espesor de la película en nm, por ejemplo; la muestra de LNO de 30 nm de espesor se escribe como LNO(30nm). Se hizo un esfuerzo en crecer películas de superficie bidimensional, suave y sin presencia de partículas [85-88]; con ese objetivo se variaron los parámetros de crecimiento como la temperatura del sustrato y la distancia blanco-sustrato. La superficie de las muestras fue analizada in-situ por RHEED y por AFM se examinó en detalle su topografía y rugosidad, la estructura cristalina y orientación de la multicapa se caracterizó por XRD.

6.1.1 Crecimiento de películas de LNO

Una serie de películas de LNO de espesores t entre 10-30 nm se integraron en silicio utilizando las capas buffer CeO₂/YSZ. Cabe mencionar que el crecimiento se realiza en un solo proceso. Con la finalidad de obtener muestras con superficie plana y baja rugosidad se variaron algunos parámetros del depósito como: la temperatura de crecimiento entre 650-900 ° C y la distancia blanco– sustrato (z), de 5.5 cm a 8.5 cm. A partir de los distintos análisis se determinó que los valores óptimos de crecimiento son 850 ° C y 6.5 cm para la temperatura y la distancia (z), respectivamente. Con una fluencia del láser de 2 J/cm². La presión de oxígeno en la cámara fue de 0.3 mbar.

6.1.2 Velocidad de crecimiento

Con el objetivo de determinar la velocidad de crecimiento y ajustar el espesor de las muestras se realizaron medidas de reflectometría de rayos-X a películas de LNO depositadas a distintos tiempos. En la Fig. 6.1.1 se muestran los espectros de XRR para dichas muestras. Se puede notar la correlación entre el período de las oscilaciones y los espesores de las películas. En el inset de la figura se observa el gráfico de los mínimos locales al cuadrado en función del orden de interferencia, además se observa la relación lineal en buen acuerdo a lo esperado por la ecuación de Bragg, inclusive a bajos espesores; (ec. 3.2; $\theta_m^2 \propto m^2$) a partir de la

pendiente de dicho gráfico se obtiene el espesor de la película. La velocidad de crecimiento determinada es de 0.17 Å/p.

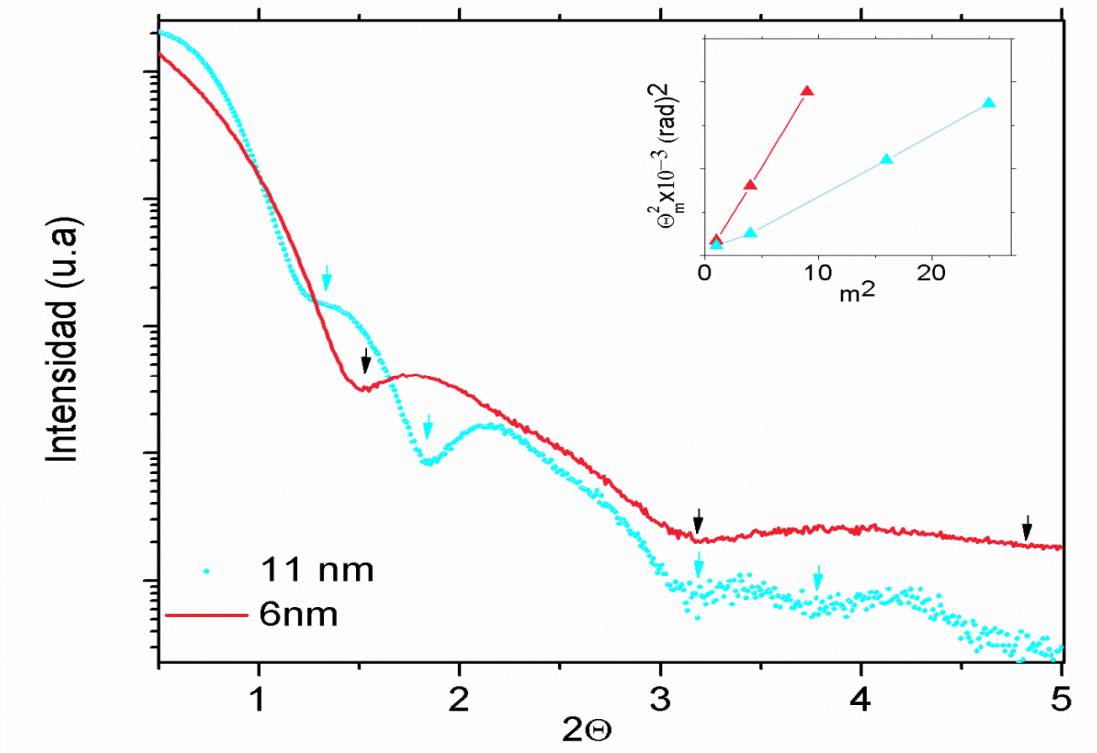


Fig. 6.1.1 Espectros de XRR para películas de LNO crecidas directamente sobre sustratos de silicio. Inset: posición de los mínimos al cuadrado en función del orden de interferencia.

6.1.3 Morfología y calidad cristalina

Los patrones de RHEED de muestras crecidas a temperaturas T_s entre 650 ° C y 900 ° C se muestran en la Fig.6.1.2. Se puede notar que la película de LNO presenta un crecimiento coherente a partir de una T_s de 800 ° C, para distancias entre el blanco y el sustrato de 5.5 y 7.7 cm. En principio los parámetros se cambiaron para obtener un patrón rayado (similar al de la muestra de LSMO preparada en esta tesis, por ejemplo). Se puede notar por dichos patrones que la superficie más óptima del LNO presentó una morfología cuasi- 2D [94]. El patrón

de la muestra de 30 nm de espesor indica un crecimiento Volmer-Weber (3D). [90-91]

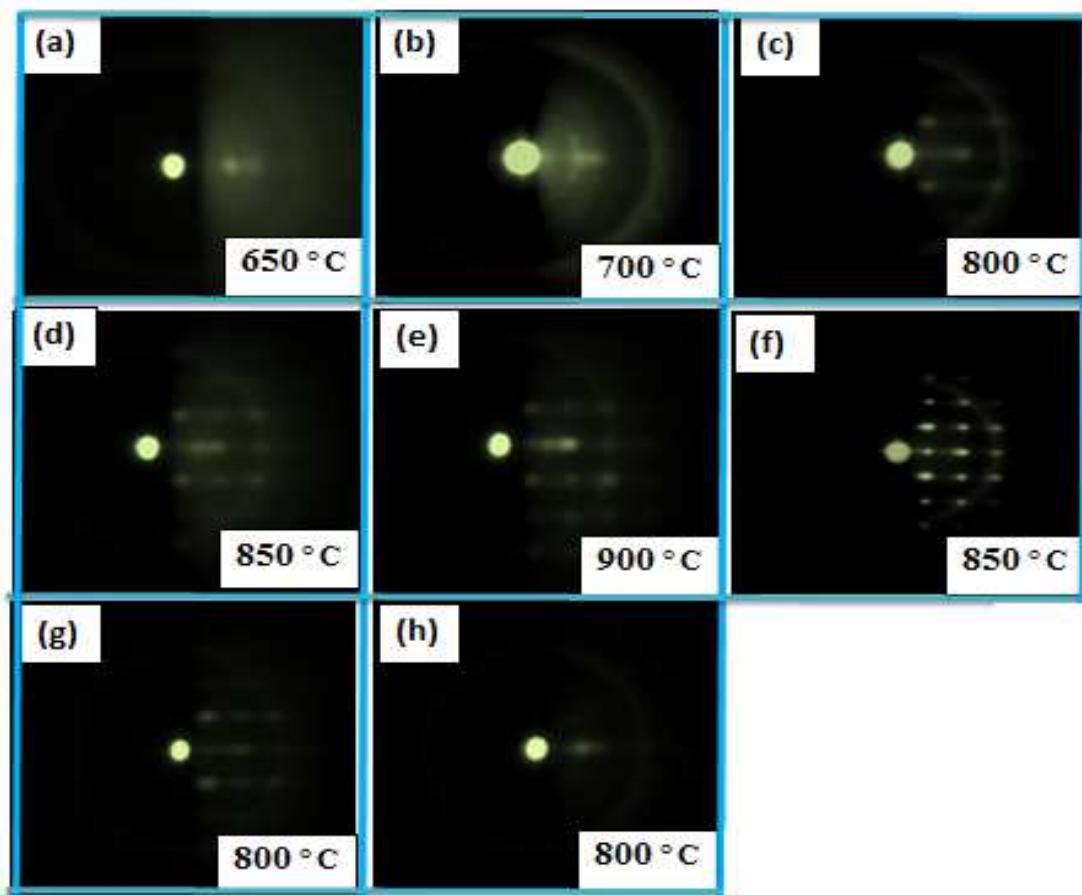


Fig.6.1.2 Patrones de RHEED para películas de LNO(10nm) crecida a Ts de (a) 650 ° C (b) 700 ° C (c) 800 ° C (d) 850 ° C (e) 900 ° C. Imagen de RHEED para la muestra LNO(30nm) crecida a Ts (f) 850 ° C. Patrones de RHEED de muestras de LNO(10nm) crecidas a 800 ° C a una distancia blanco sustrato de (g) 7.7 cm y (h) 8.5 cm.

6.1.4 Topografía de la superficie

A continuación se muestran las imágenes obtenidas por AFM de la superficie de las muestras de LNO (10nm) crecidas a Ts 800 ° C, con distintas distancias (z) blanco-sustrato.

En la Fig. 6.1.3 se observa la imagen de la muestra crecida a una distancia z de 6.5 cm. Se puede notar la presencia de partículas con una altura máxima de 22 nm (ancho $\sim 0.1 \mu\text{m}$). En el inset de la imagen se muestra el histograma de altura, el mismo sigue bien una distribución gaussiana con ancho a mitad de altura de 0.50 nm, alrededor de una celda unidad, indicando la homogeneidad de la superficie. La altura media es de $0.55 \text{ nm} \pm 0.22 \text{ nm}$. Por otro lado, la rugosidad (RMS) es de 0.9 nm, este valor es afectado por la presencia de partículas de mayor tamaño.

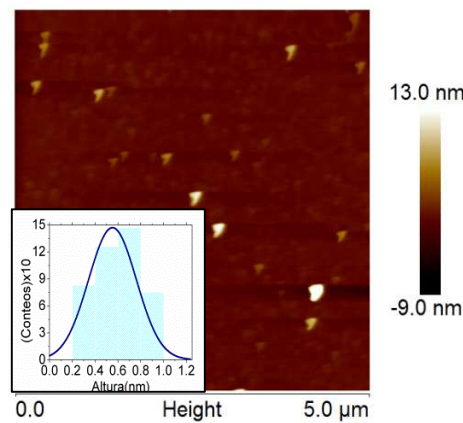


Fig.6.1.3 Imagen de AFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la muestra LNO(10nm) crecida a una distancia blanco-sustrato de 6.5cm ($T_s : 800^\circ \text{C}$)

La Fig. 6.1.4 se corresponde a la micrografía de la película crecida a una distancia z de 7.7 cm. Se puede observar la presencia de partículas con una altura máxima de 50 nm (ancho $\sim 0.2 \mu\text{m}$). El inset muestra el histograma de altura correspondiente, el cual sigue una distribución gaussiana de ancho a mitad de altura 0.12 nm, indicando una superficie muy homogénea con altura media de $0.29 \text{ nm} \pm 0.06 \text{ nm}$. Por otro lado, con las partículas de alturas mayores ($\sim 10 \text{ nm}$ y 50 nm) la rugosidad es de 0.9 nm.

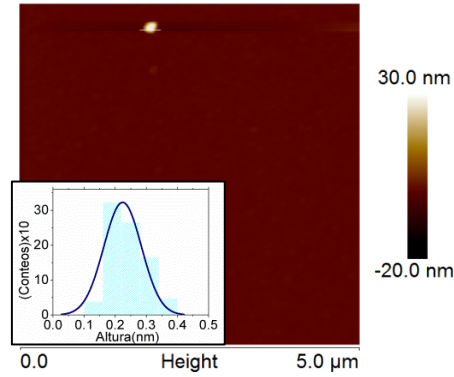


Fig.6.1.4 Imagen de AFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la muestra LNO(10nm) crecida a una distancia blanco-sustrato de 7.7cm ($T_s : 800^\circ \text{C}$).

La imagen de AFM de la película crecida a una distancia blanco sustrato de $z = 8.5 \text{ cm}$ se observa en la Fig. 6.1.5. Se pueden notar partículas con altura máxima de 50 nm (ancho $\sim 0.4 \mu\text{m}$), aproximadamente. En el inset se muestra el histograma de altura correspondiente. La altura media de la superficie sin partículas de $0.36 \text{ nm} \pm 0.06 \text{ nm}$. Por otro lado, el valor de rugosidad media con partículas es de 2.6 nm.

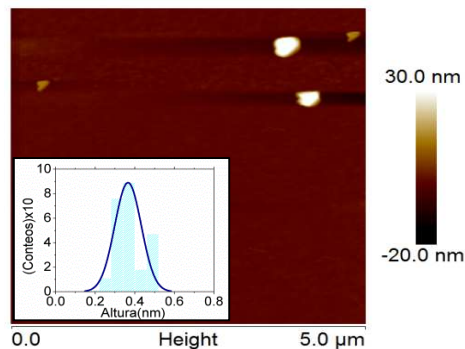


Fig.6.1.5 Imagen de AFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de la muestra LNO(10nm) crecida a una distancia blanco-sustrato de 8.5cm ($T_s : 800^\circ \text{C}$).

A continuación se muestran imágenes de AFM para películas de LNO (10nm) crecidas a T_s de 850°C a distintas distancias blanco-sustrato (z).

En la Fig. 6.1.6 se observa la imagen de AFM para una película de LNO crecida a $z = 6.5$ cm. Se puede notar una superficie con altura máxima de 3.0 nm. La topografía de la superficie se observa sin partículas o defectos. En el inset se muestra el histograma de altura correspondiente, el cual se ajusta a una distribución gaussiana, con ancho a mitad de altura de 0.2 nm, indicando homogeneidad en la superficie. La altura media de $0.25\text{ nm} \pm 0.10\text{ nm}$. Se determina en el área de la imagen una rugosidad de 0.34 nm

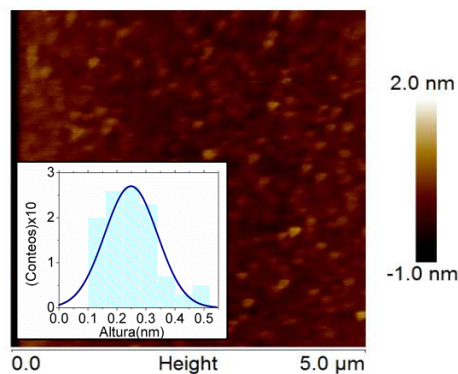


Fig.6.1.6 Imagen de AFM de $5 \times 5\ \mu\text{m}^2$ de la muestra LNO(10nm) crecida a una distancia blanco-sustrato de 8.5cm ($T_s : 850^\circ\text{C}$).

Por otro lado, en la muestra crecida a una distancia z de 7.7 cm (Fig. 6.1.7), se observa la presencia de partículas con altura máxima de 60 nm (ancho $\sim 0.3\mu\text{m}$). El histograma de altura (inset) sigue una distribución gaussiana de ancho medio de 0.4 nm, indicando una superficie homogénea. La altura media es de $0.55\text{ nm} \pm 0.17\text{ nm}$. La rugosidad con partículas es 2.0 nm.

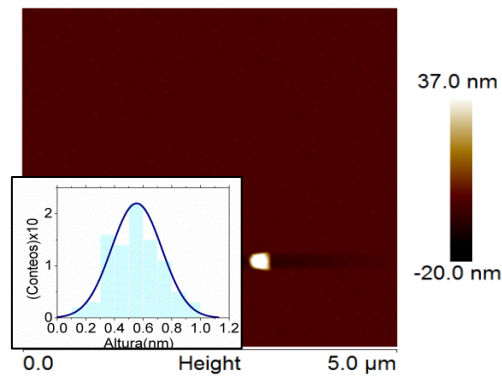


Fig.6.1.7. Imagen de AFM de 5x5 μm² de la muestra LNO(10nm) crecida a una distancia blanco-sustrato de 7.7cm (Ts : 850 ° C).

En la Fig. 6.1.8 se muestra un gráfico de la rugosidad en función de la distancia blanco sustrato, para la serie de muestras crecidas a 800 ° C y 850 ° C, respectivamente. Se puede observar que para las muestras crecidas a 800 ° C, la rugosidad más baja se encuentra para distancias entre 6.5 y 7.5 cm. Por otro lado, la muestra crecida a 850 ° C y una distancia z de 6.5 cm presenta la rugosidad (0.3 nm) más baja de la serie de muestras estudiadas.

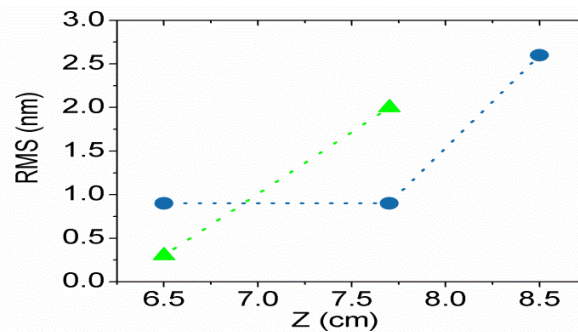


Fig. 6.1.8 Rugosidad de las muestras (RMS) en función de la distancia blanco sustrato (Z) para muestras de LNO(10nm) crecidas a Ts 800 ° C (●) y 850 ° C (▲)

La rugosidad (RMS) determinada a partir de las imágenes es afectada por la presencia de partículas. Cabe mencionar, que la formación de dichas partículas ocurre durante el proceso de ablación del blanco, éstas son expulsadas desde una capa líquida que se forma en la superficie del blanco [143]

Con la finalidad de visualizar el cambio en el tamaño de las partículas que se encuentran sobre la superficie de las muestras en función de la distancia entre el blanco y el sustrato. Se realiza un cociente entre el volumen de la partícula ($V_p = \pi r_p^2 h_p$) y el volumen del grano ($V_g = \pi r_g^2 h_g$) que conforma la topografía de la superficie. En la Fig. 6.1.9. Se puede notar un incremento en el tamaño de la partícula con el aumento de la distancia blanco sustrato. Esto se puede explicar como una consecuencia del aumento del camino de vuelo desde el blanco hasta el sustrato, incrementando la posibilidad de interacción entre las partículas que conforman la ‘pluma’, debido a la colisión entre ellas mismas se pueden formar algunas de mayor tamaño. [144]

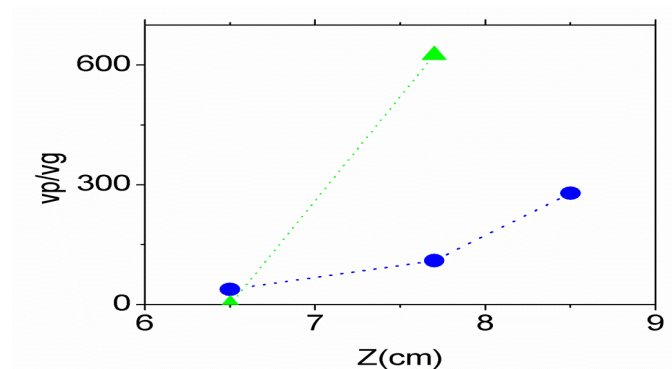


Fig. 6.1.9 V_p/V_g en función de la distancia blanco sustrato (Z) para muestras de LNO(10nm) crecidas a T_s 800 ° C (●) y 850 ° C (▲)

Se pudo notar además, una variación en la densidad de partículas con la temperatura del sustrato. En la Fig. 6.10 Se puede observar que a una T_s : 800°C la densidad de partículas disminuye entre 6.5 cm y 7.7 cm. Mientras que a una T_s de 850° C, se observa el efecto inverso. Estas variaciones en la distribución de partículas sobre la superficie de la muestra con la temperatura del sustrato pueden

explicarse; si suponemos que al adherirse las partículas a la superficie se movilizan y dispersan hasta ubicarse en sitios de menor energía.

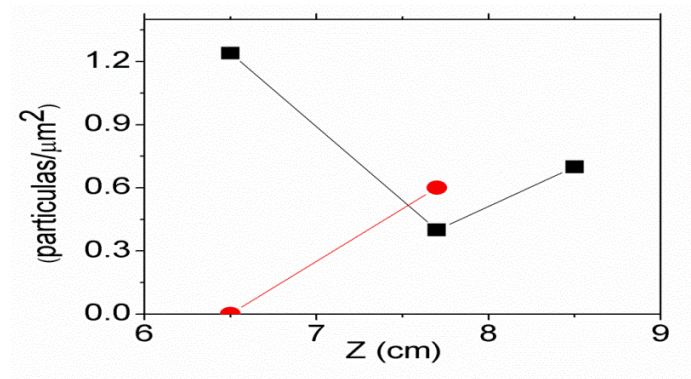


Fig. 6.1.10. Densidad de partículas en función de la distancia blanco sustrato (Z) para muestras de LNO(10nm) crecidas a T_s 800 ° C (■) y 850 ° C (●)

En general las películas son planas y de buena calidad, sin embargo, se pudo observar la presencia de partículas en la mayoría de las imágenes, cabe mencionar que se exploraron distintas zonas de cada muestra. En particular en la muestra crecida a una distancia de $z = 6.5$ cm y a una temperatura de sustrato $T_s = 850^\circ\text{C}$ no se observaron defectos en su superficie. Además, la rugosidad de dicha muestra es menor a la presentada en otros trabajos sobre películas de LNO. [57, 145-146]

6.1.5 Caracterización Estructural de la multicapa

Los difractogramas de rayos-X de las multicapas de LNO(30nm) y LNO(10nm) se muestran en la Fig.6.1.6. Se puede observar reflexiones (00h) del sustrato de silicio y de las tres capas que conforman el apilamiento, indicando esto que la muestra crece con orientación preferencial en la dirección (00h), este resultado está en consistencia con los patrones de RHEED de dichas películas de

LNO. En el inset de la figura se observa un acercamiento del pico (002) del LNO para las muestras LNO(10nm) y LNO(30nm), la línea vertical indica la reflexión (002) del LNO en volumen, se puede notar que la posición de los picos es muy cercana a la reflexión del material masivo. A partir de los difractogramas se calcularon los parámetros de red fuera del plano (a_{o-p}). Los parámetros de red calculados son $a_{o-p} = 3.858 \pm 0.005 \text{ \AA}$ y $a_{o-p} = 3.868 \pm 0.005 \text{ \AA}$ para las muestras LNO(10nm) y LNO(30nm), respectivamente. Estos valores son muy similares a los del material masivo (3.86 \AA), posiblemente por el pequeño desajuste de red ($\sim 0.9\%$) entre la capa de CeO_2 y LNO.

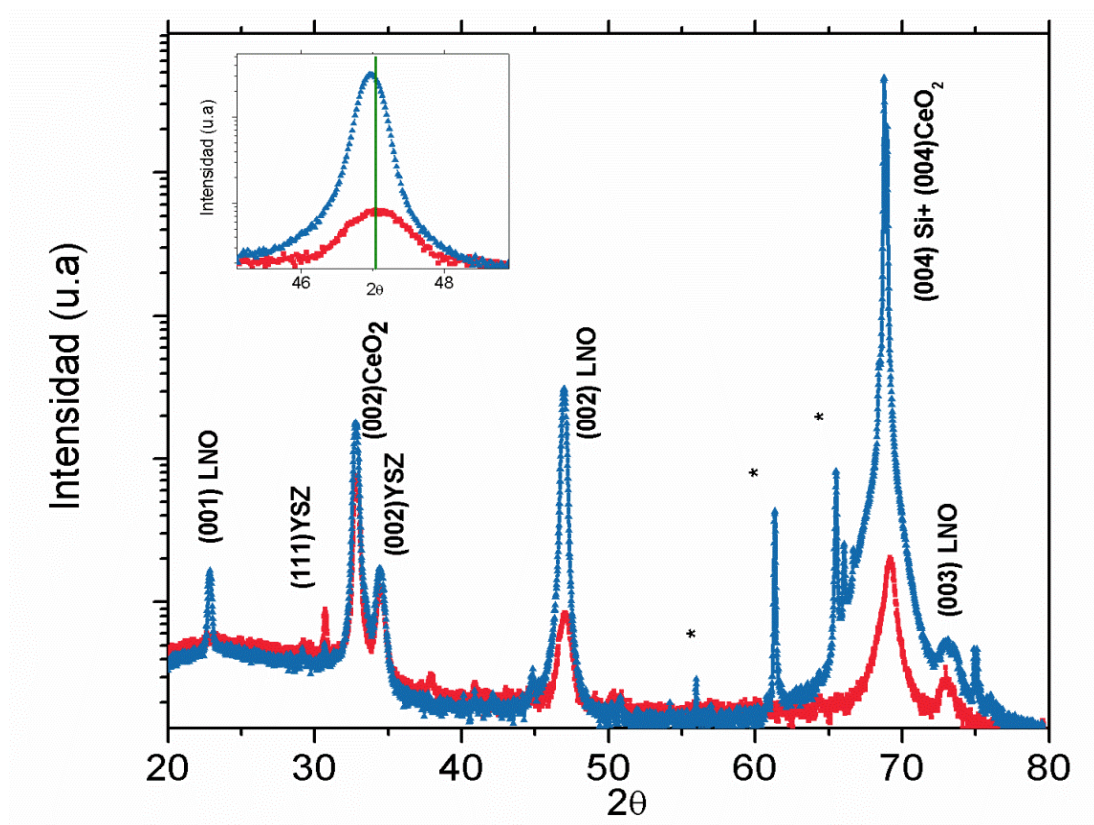


Fig.6.1.6. Difractogramas de las muestras LNO (30nm) (\blacktriangle) y LNO (\blacksquare) (10nm). (*) Indica reflexiones del sustrato. Inset Detalle de la reflexión (002) del LNO

6.2 Crecimiento y Caracterización de películas delgadas de BaTiO₃ sobre LNO/CeO₂/YSZ//Si (001)

En esta sección se mostrará la integración y caracterización de películas delgadas de BaTiO₃ (BTO) mediante el apilamiento de capas LNO/CeO₂/YSZ en sustratos monocristalinos de silicio (001). Se utilizará como nomenclatura para identificar las muestras con facilidad MC_{LNO}-BTO(t), donde MC_{LNO} indica el apilamiento de capas (LNO/CeO₂/YSZ) y BTO(t) una película de BTO de espesor t. Por ejemplo; una muestra de BTO de 20 nm de espesor sobre dicho apilamiento, se escribirá como MC_{LNO}-BTO(20nm). La superficie de las muestras fue analizada in-situ por RHEED y por AFM se examinó en detalle la topografía y rugosidad, la estructura cristalina y orientación de la multicapa se caracterizó por XRD.

6.2.1 Crecimiento de películas de BTO sobre LNO/CeO₂/YSZ//Si

Una serie de películas de BTO de espesores (*t*) entre 5 - 80 nm se crecieron sobre el apilamiento de capas LNO/CeO₂/YSZ en un solo proceso, cabe mencionar que dichas capas se depositaron con los parámetros anteriormente encontrados en esta tesis. Con el objetivo de optimizar la superficie y la calidad cristalina de las películas de BTO, se varió la temperatura del sustrato entre 650-750 ° C y se encontró que la temperatura de crecimiento óptima es de 750 ° C. Con una fluencia del láser de 2 J/cm². La presión de oxígeno en la cámara fue de 0.02 mbar. La velocidad de crecimiento determinada por medidas de reflectometría de rayos-X es de 0.3 Å/p. En la Fig. 6.2.1 se muestra la multicapa con los espesores de cada película.

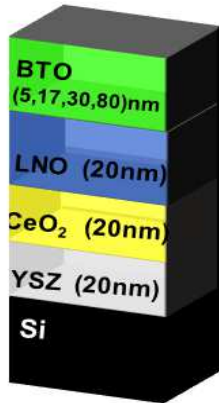


Fig. 6.2.1 Multicapa BTO/LNO/CeO₂/YSZ integrada en Si (001)

6.2.2 Morfología y calidad cristalina de la película de BTO

Las películas fueron caracterizadas in situ por RHEED, con el haz de electrones incidente en geometrías distintas para observar homogeneidad en el crecimiento. Las imágenes con el haz de electrones incidente a lo largo del borde del sustrato y a 45 ° del mismo se muestran en la Fig. 6.2.2 (a) y (b), respectivamente. Los patrones rayados indican que la película de BTO presenta un crecimiento epitaxial y homogéneo. Además, se puede inferir que las muestras presentan un crecimiento de 2D a 3D [90, 94]

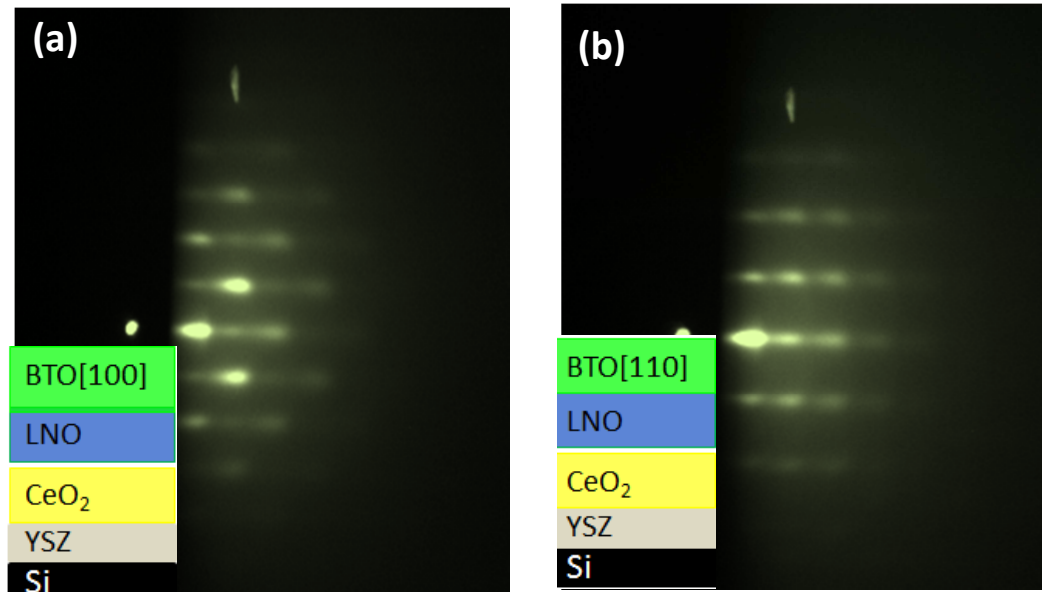


Fig. 6.2.2 Patrón de RHEED muestra MC_{LNO} -BTO(5nm). Para un haz de electrones incidentes en dirección (a) paralela y (b) a 45° respecto al borde del sustrato.

6.2.3 Topografía de la superficie

En la Fig. 6.2.3 se muestra la micrografía de AFM de la película de BTO, a partir de dicha imagen se determina una RMS de 0.4 nm. La morfología de la superficie se encuentra conformada por granos con altura máxima de 3.0 nm y ancho medio de 70 nm, aproximadamente. El histograma de altura se observa en el inset, el mismo sigue una distribución gaussiana, con ancho a media altura de 0.62 nm, indicando la buena calidad de la superficie. La altura media es de $0.80 \text{ nm} \pm 0.31 \text{ nm}$. Este tipo de topografía y rugosidad es similar a la reportada en otros trabajos para el titanato de bario integrado en silicio [147-148].

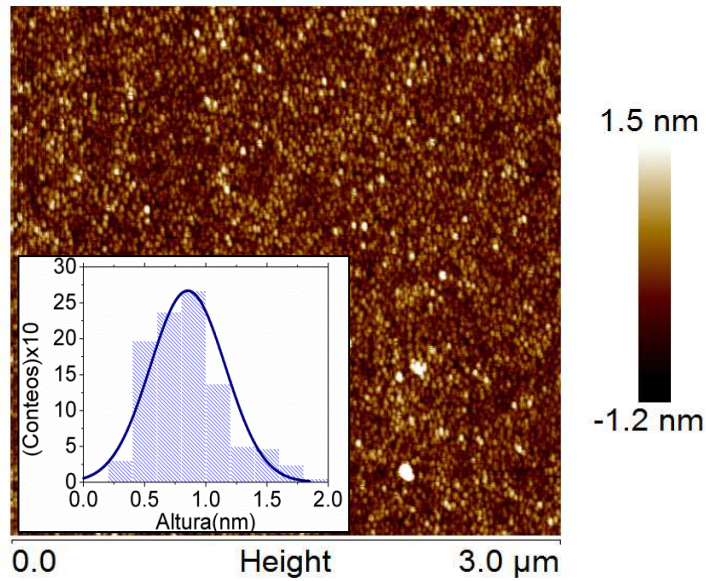


Fig.6.2.3 Imagen de AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ de la muestra $\text{MC}_{\text{LNO}}\text{-BTO}(5\text{nm})$.

6.2.4 Caracterización estructural de la multicapa

En la Fig. 6.2.4 se observa el difractograma de la muestra $\text{MC}_{\text{LNO}}\text{-BTO}(17\text{nm})$, del mismo se puede notar que las capas crecen con orientación preferencial (00h). En el inset se observa un detalle de la reflexión (002) del BTO con distintos espesores, la línea vertical indica la posición de la reflexión (002) del BTO masivo. Del mismo, se puede notar que las muestras presentan un corrimiento del pico hacia menores ángulos de difracción en relación al material masivo, esto indica un parámetro de red expandido fuera del plano (a_{o-p}) de la película. El parámetro de red a_{o-p} se calculó a partir de los difractogramas; los valores obtenidos fueron: $4.065 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $a_{o-p} = 4.072 \pm 0.005 \text{ \AA}$ y $a_{o-p} 4.088 \pm 0.001 \text{ \AA}$ para las muestras $\text{MC}_{\text{LNO}}\text{-BTO}(80\text{nm})$, $\text{MC}_{\text{LNO}}\text{-BTO}(30\text{nm})$ y $\text{MC}_{\text{LNO}}\text{-BTO}(17\text{nm})$, respectivamente. En la Fig. 6.2.4 (b) se muestra el parámetro de red a_{o-p} en función del espesor de la película; se puede notar una dependencia del a_{o-p} con el espesor de la película; además todos los parámetros de red fuera del plano son mayores al valor del material masivo (4.038 \AA). Este resultado es consistente con el desajuste ($\sim -3.3 \%$) negativo entre las celdas del BTO y LNO.

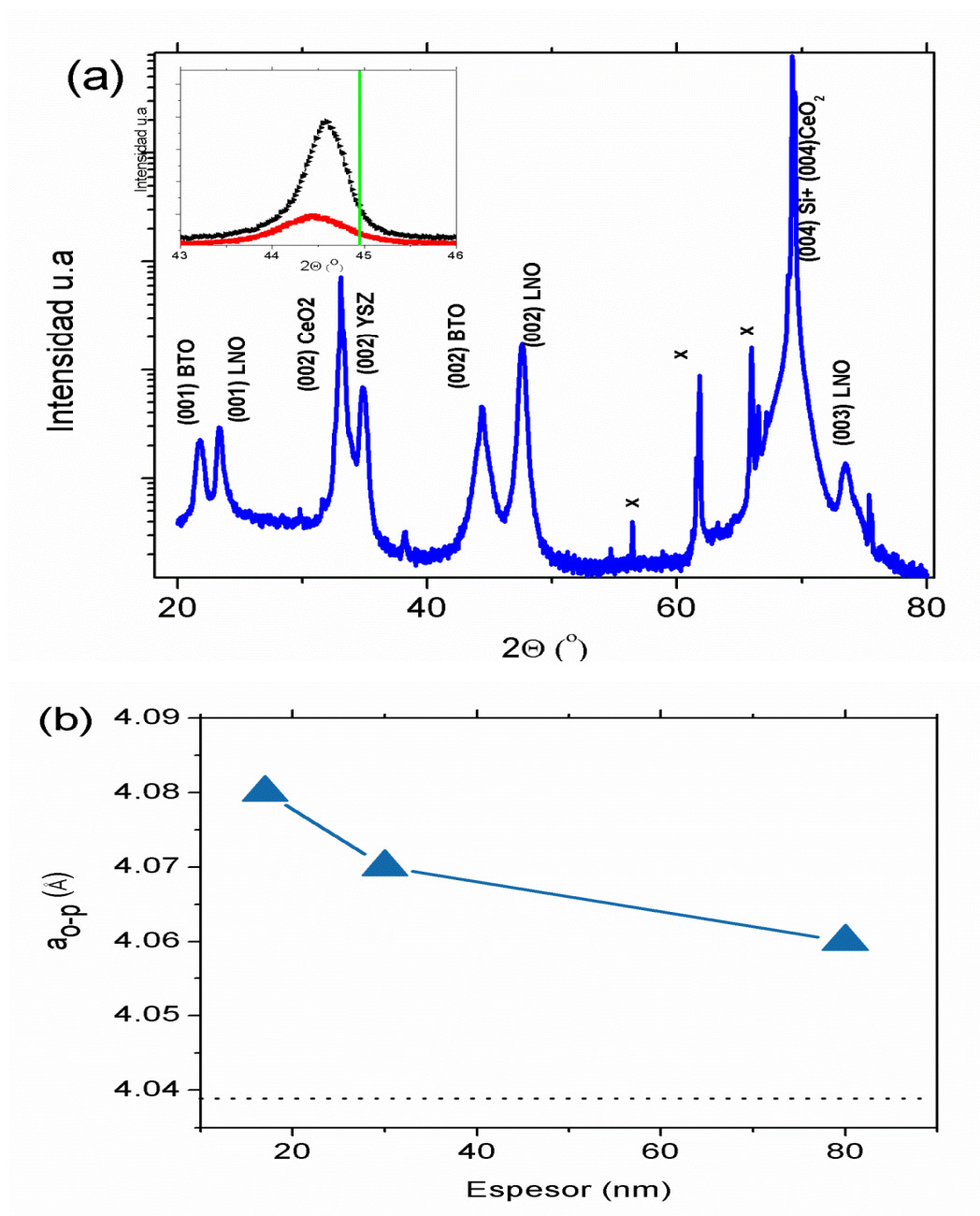


Fig. 6.2.4. (a) Difractograma de la muestra MC_{LNO}-BTO(17nm). Inset: Detalle de la reflexión (002) del BTO en MC_{LNO}-BTO(30nm) (■) y MC_{LNO}-BTO(80nm) (►). La posición del pico (002) del BTO en volumen se indica con la línea vertical. (b) Gráfico del parámetro de red fuera del plano (a_{0-p}) del BTO en función de su espesor, la línea horizontal señala la posición del a_{0-p} del BTO masivo.

6.3 Integración del multiferroico artificial LSMO/BTO en silicio

En esta sección se presenta el crecimiento y la caracterización estructural y magnética de películas de LSMO de espesor variable, crecidas sobre el apilamiento BTO/LNO/CeO₂/YSZ//Si (001). El crecimiento se realizó haciendo uso de los parámetros encontrados en las secciones anteriores. Las muestras sobre dicho sistema multicapa se denominarán con la siguiente nomenclatura para identificarlas con facilidad MC_{BTO}-LSMO(75nm), donde se expresa que es una muestra de LSMO de 75 nm de espesor sobre el apilamiento anteriormente mencionado.

6.3.1 Crecimiento por PLD de películas delgadas de LSMO sobre BTO/LNO/CeO₂/YSZ//Si (001)

La multicapa fue crecida en dos etapas, primero se creció en un solo proceso el sistema BTO/LNO/CeO₂/YSZ sobre dos sustratos separados de silicio y posteriormente se creció sobre dicho apilamiento y por separado películas de LSMO(75nm) y LSMO(25nm), respectivamente. En la Fig. 6.3.1 se muestra un esquema de la multicapa, donde se etiquetan los materiales y sus respectivos espesores.

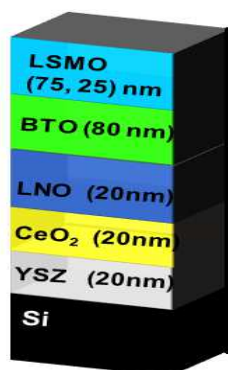


Fig. 6.3.1 Multicapa LSMO/BTO/LNO/CeO₂/YSZ integrada en Si (001)

6.3.2 Morfología y calidad cristalina de la película de LSMO

Los patrones de RHEED de las muestras MC_{BTO} -LSMO(75nm) y MC_{BTO} -LSMO(25nm) capturados en dirección paralela al borde del sustrato se muestran en la Fig.6.3.2 (a) y (b), respectivamente. Los patrones sugieren que la película de LSMO de ambos espesores crece con coherencia en el sistema de capas integrado en silicio. Además el patrón de puntos indica que la superficie de la muestra es muy rugosa o crece en modo (3D) Volmer-Weber. [91, 94]

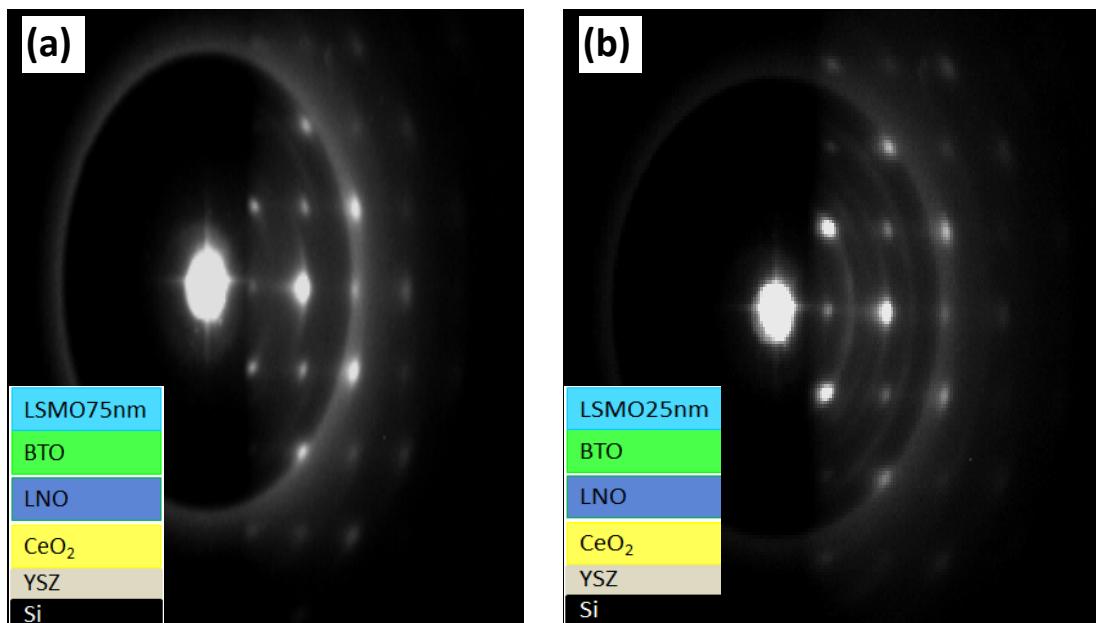


Fig. 6.3.2. Patrón de RHEED muestras (a) MC_{BTO} -LSMO(75nm) y (b) MC_{BTO} -LSMO(25nm) Para un haz de electrones incidentes en dirección paralela respecto al borde del sustrato

6.3.3 Caracterización estructural de la multicapa LSMO/BTO/LNO/CeO₂/YSZ//Si (001)

El difractograma medido para la multicapa con MC_{BTO}-LSMO(75nm) se muestra en la Fig. 6.3.3. Se pueden notar picos de alta intensidad que se corresponden con los planos (00h) de las películas de CeO₂, LNO, BTO y LSMO. Además, se observa un pico asociado a la reflexión (111) de la YSZ. En el inset se observa en detalle las reflexiones (002) del LSMO para las muestras MC_{BTO}-LSMO(75nm) y MC_{BTO}-LSMO(25nm), la línea vertical punteada señala la posición de dicha reflexión para el LSMO en volumen. Se observa que ambos picos se encuentran corridos hacia mayores ángulos de difracción respecto al del material masivo (2θ : 46.78°), indicando que el parámetro de red fuera del plano (a_{o-p}) está reducido en comparación al valor del parámetro de celda del material masivo. A partir de los difractogramas se calculó el valor del parámetro de red a_{o-p} de la película de LSMO, los valores obtenidos son $a_{o-p}=3.863 \pm 0.002 \text{ \AA}$ y $a_{o-p}= 3.854 \pm 0.002 \text{ \AA}$ para las muestras de MC_{BTO}-LSMO(75nm) y MC_{BTO}-LSMO(25nm), respectivamente. Estos valores son menores al parámetro de celda del LSMO en volumen (3.88 Å). En buen acuerdo con el desajuste positivo (~ 3%) entre los parámetros de celda del LSMO (top) y BTO (bottom). El ancho a media altura (FWHM) del pico (002) del MC_{BTO}-LSMO(75nm) y MC_{BTO}-LSMO(25nm) es de 0.6 y 0.9 °, respectivamente. Esto indica que la película más delgada presenta cambios en su microestructura, posiblemente como consecuencia del efecto de las tensiones en su red cristalina.

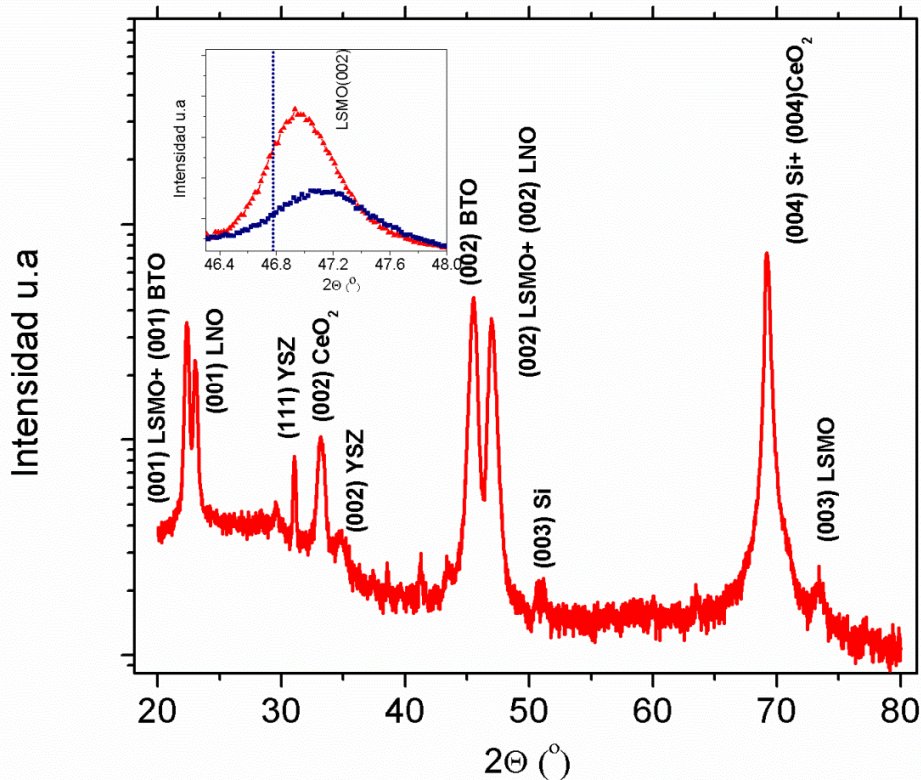


Fig. 6.3.3 Difractograma de la multicapa MC_{BTO} -LSMO(75nm). Inset: reflexión del pico (002) del LSMO para MC_{BTO} -LSMO(75nm) (\blacktriangle) y MC_{BTO} -LSMO(25nm) (\blacksquare).

6.3.4 Caracterización magnética de las multicapas LSMO/BTO

En la Fig.6.3.4 se muestran curvas de magnetización en función de campo magnético, M (H), a 50 K, para las muestras MC_{BTO} -LSMO(75nm) y MC_{BTO} -LSMO(25nm), respectivamente. Se puede observar por los ciclos de histéresis que las muestras son ferromagnéticas, se puede notar un incremento del campo coercitivo (H_c) de 220 a 345 Oe, cuando el espesor de la película se reduce, atribuido a una mayor presencia de defectos como una consecuencia de tensiones en la red cristalina de la manganita. De hecho, este resultado es consistente con los análisis de XRD, donde se observa que la película de LSMO más delgada presenta

una mayor anchura del pico de difracción (002) [133]. Los campos coercitivos se encuentran en el rango anteriormente mostrados para estas películas crecidas sobre otras buffers en esta tesis y son en general comparables a otros resultados reportados en la literatura [74].

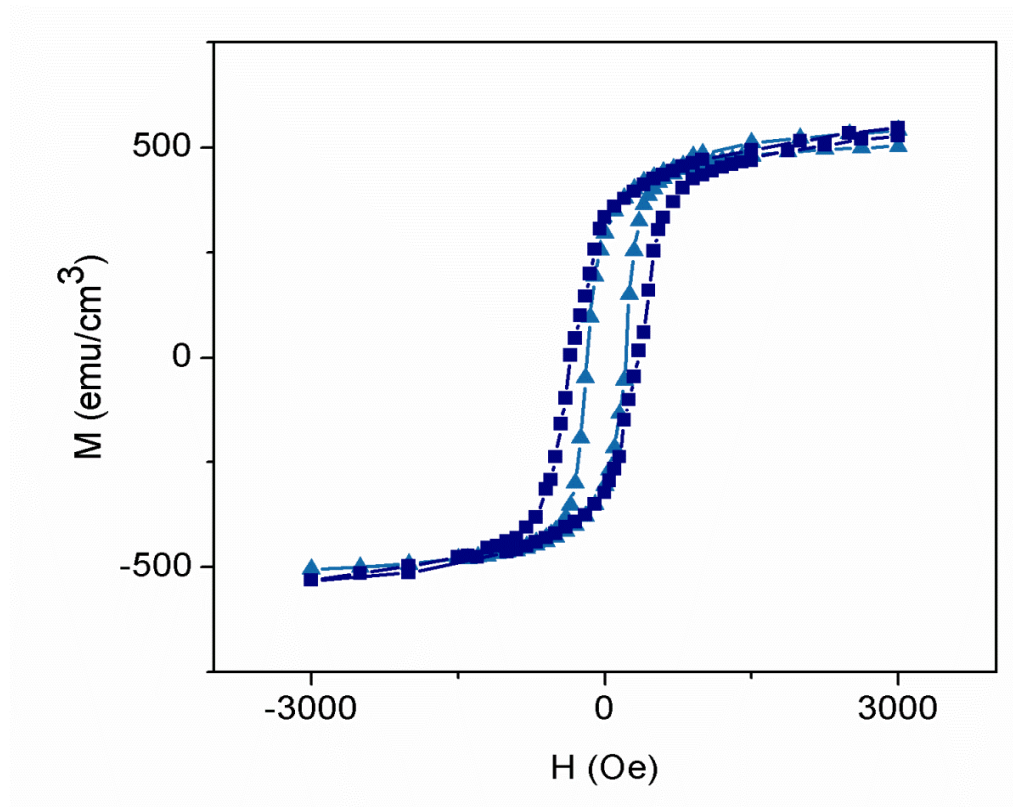


Fig. 6.3.4 Magnetización en función de campo a 50 K, de las muestras MC_{BTO}-LSMO(75nm) (▲) y MC_{BTO}-LSMO(25nm) (■).

En la Fig. 6.3.5 se puede observar el gráfico de la magnetización en función de temperatura, M (T). Es posible notar que la temperatura de transición paramagnético-ferromagnético (PM-FM) de la película de mayor espesor es superior a 300 K, mientras que la película más delgada presenta un T_c más baja, posiblemente por una mayor presencia de defectos al reducir el espesor de la película de manganita.

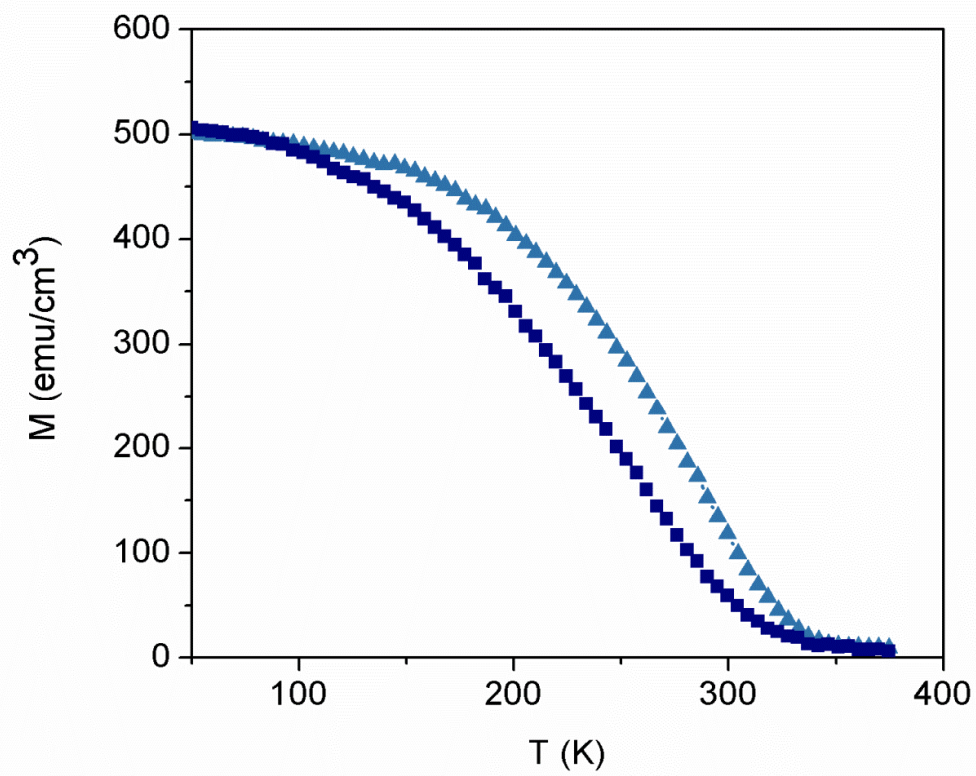


Fig.6.3.5 Magnetización en función de temperatura de muestras MC-LSMO(75nm) (▲) y MC-LSMO(25nm) (■).

6.4 Crecimiento y caracterización de películas delgadas de BTO/LSMO

En esta sección se muestra el crecimiento de películas de BaTiO_3 (BTO) sobre el apilamiento LSMO/ CeO_2 /YSZ en sustratos monocristalinos de silicio, para identificar la muestra con mayor facilidad se utilizará como nomenclatura de dicho apilamiento MC_{LSMO} . Se utilizará la nomenclatura $\text{MC}_{\text{LSMO-BTO}}(t)$, donde t es el espesor y se expresa por ejemplo como: $\text{MC}_{\text{LSMO-BTO}}(50\text{nm})$, una película de BTO de 50 nm crecida sobre MC_{LSMO} . Las muestras se caracterizaron por RHEED y AFM para analizar la superficie del BTO, por XRD para determinar la estructura y orientación de la multicapa, se realizaron medidas magnéticas para observar el carácter magnético de la manganita en dicho sistema.

6.4.1 Crecimiento de películas de BTO sobre LSMO/ CeO_2 /YSZ//Si

La multicapa fue crecida en un solo proceso ya que el equipo cuenta con una plataforma de varios blancos. Se utilizaron los parámetros de crecimiento encontrados en las secciones anteriores de esta tesis. Los espesores de cada película se muestran etiquetados en la Fig. 6.4.1, se puede notar que el espesor de la película de LSMO se mantiene fijo, $t_{\text{LSMO}} = 75\text{nm}$, mientras que el espesor del BTO fue de 50 y 100 nm, respectivamente.

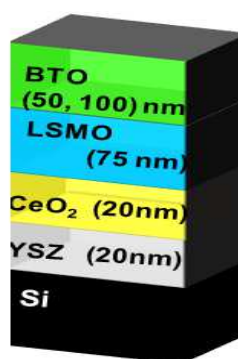


Fig. 6.4.1 Multicapa BTO/LSMO/ CeO_2 /YSZ integrada en Si (001)

6.4.2 Morfología y calidad cristalina de la película de BTO

Al finalizar el crecimiento de las multicapas, se realizaron medidas de RHEED para evaluar la morfología y el crecimiento cristalino del BTO (en el plano). Los patrones de RHEED correspondientes a la muestra MC_{LSMO} -BTO(50nm), medidos con el haz de electrones incidente en dirección paralela se muestran en la Fig. 6.4.2 (a) y a 45° Fig.6.4.2 (b) respecto del borde del sustrato. El arreglo de puntos denota un crecimiento del BTO de tipo Volmer-Weber (3D) y con coherencia. [87, 89, 112]

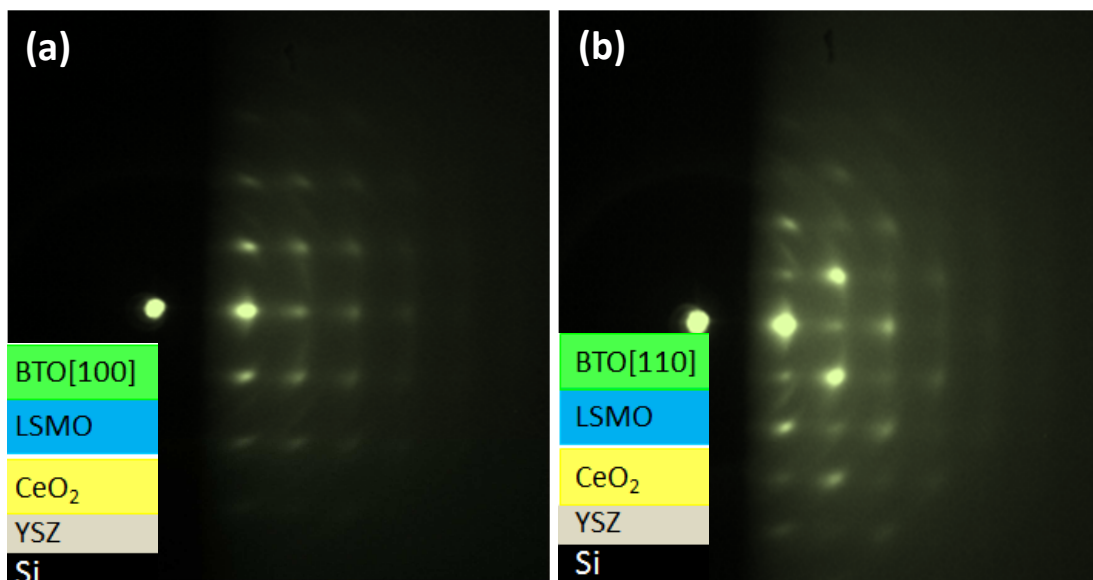


Fig.6.4.2 Patrón de RHEED del BTO en la muestra MC_{LSMO} -BTO(50nm). Para un haz de electrones incidentes en dirección (a) paralela y (b) a 45° respecto al borde del sustrato.

6.4.3 Topografía de la superficie

La imagen de AFM correspondiente a la muestra MC_{LSMO} -BTO(50nm) se observa en la Fig. 6.4.3. De dicha imagen se determina una topografía de granos, con diámetro entre 50 nm y 120 nm y alturas entre 0.3 nm y 6.0 nm, una RMS de

1.4 nm, aproximadamente, la muestra presenta un relieve máximo de 7.0 nm. En el inset se observa el histograma de altura, el mismo sigue una distribución gaussiana con ancho a media altura de 2.14 nm. La altura media de los granos es de $2.70 \text{ nm} \pm 1.07 \text{ nm}$. El resultado se encuentra en buen acuerdo con los patrones de RHEED que indican una superficie 3D.

Este mismo tipo de morfología granular se ha observado en el BTO crecido sobre otros sustratos o integrado en silicio [148-150]

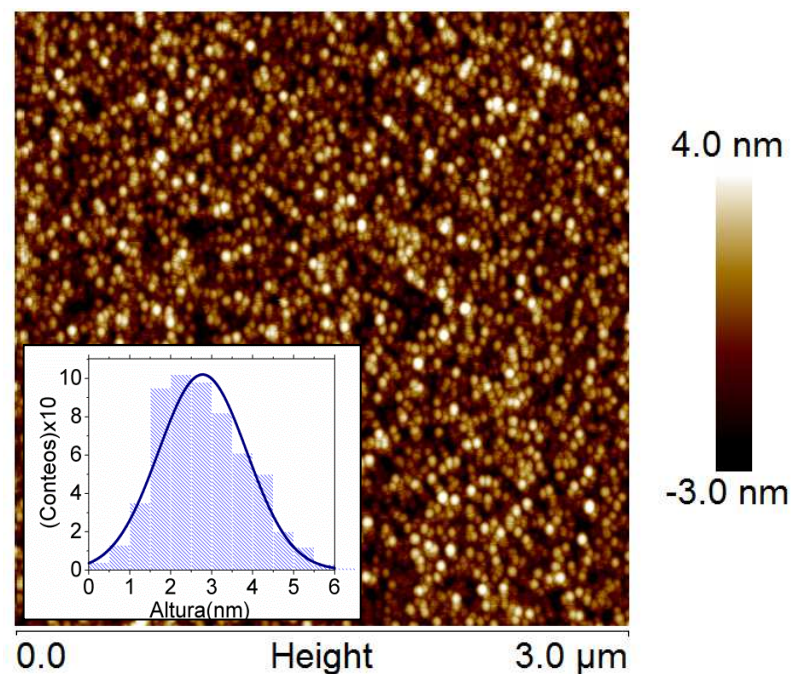


Fig.6.4.3 Imagen de AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ de la muestra $\text{MC}_{\text{LSMO}}\text{-BTO}(50\text{nm})$.

6.4.4 Caracterización estructural multicapa BTO/LSMO/CeO₂/YSZ sobre silicio (001).

En la Fig. 6.4.4 se muestra el difractograma obtenido para las multicapas $\text{MC}_{\text{LSMO}}\text{-BTO}(50\text{nm})$ y $\text{MC}_{\text{LSMO}}\text{-BTO}(100\text{nm})$. Se observan picos intensos que corresponden a los planos (00h), además un pico asociado a la orientación (111) de

la capa de YSZ. Este resultado sugiere que la multicapa presenta orientación preferencial en la dirección (00h). El BTO presenta un crecimiento coherente, en consistencia con los patrones de RHEED. En el inset se muestra el detalle de la reflexión (002) del BTO, la línea vertical indica la posición (002) del material masivo. El corrimiento del pico hacia menores ángulos de difracción indica un parámetro de red incrementado fuera del plano de la película, en comparación con el del material masivo. A partir de los difractogramas se calcularon los parámetro de red fuera del plano de la película (a_{o-p}) del BTO, el valor obtenido para ambas películas fue de $a_{o-p} = 4.058 \pm 0.001 \text{ \AA}$, dicho valor es mayor que el parámetro de celda del material en volumen ($a_{\text{BTOBulk}} = 4.038 \text{ \AA}$). Este resultado indica que la red cristalina del BTO se encuentra expandida fuera del plano de la película, en acuerdo con el desajuste negativo ($\sim -2.8\%$) entre el BTO (top) y el LSMO (bottom).

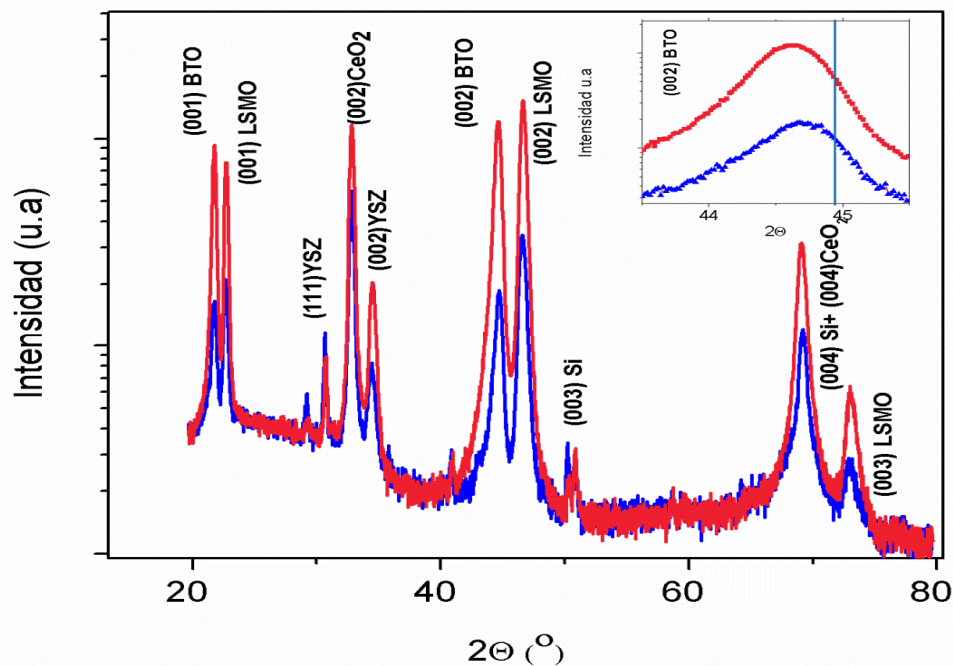


Fig. 6.4.4 Difractogramas de la muestras $\text{MC}_{\text{LSMO}}\text{-BTO}(50\text{nm})$ y $\text{MC}_{\text{LSMO}}\text{-BTO}(100\text{nm})$. Inset: Detalle de la reflexión (002) del BTO(50nm) (\blacktriangle) y BTO(100nm) (\blacksquare).

6.4.5 Caracterización magnética de la manganita en el sistema BTO/LSMO/CeO₂/YSZ//Si (100)

En la Fig. 6.4.5 se muestra un gráfico de magnetización en función de campo aplicado, M (H) a 50 K, para las heteroestructuras con LSMO(bottom)/BTO(top), $MC_{\text{LSMO-BTO}}(t)$, la película de LSMO es de 75 nm es las distintas muestras. Se puede notar que la película de LSMO es ferromagnética, con campo coercitivo (H_c) (~ 260 Oe) similar a los anteriores estudios de M (H) realizados en esta tesis sobre la manganita. En el inset se muestran las medidas de magnetización en función de temperatura, M (T), las multicapas presentan temperaturas de Curie (T_c) por arriba de la temperatura ambiente. Los resultados indican que el LSMO preserva sus propiedades cristalinas y de composición discutidas anteriormente.

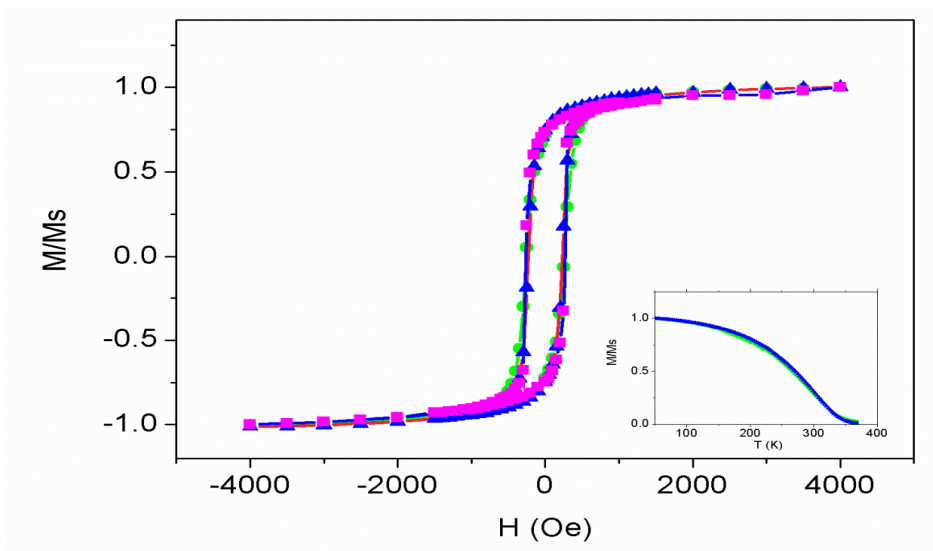


Fig. 6.4.5 Magnetización en función de campo a 50 K, para la manganita en $MC_{\text{LSMO-BTO}}(50\text{nm})$ (\blacktriangle), $MC_{\text{LSMO-BTO}}(100\text{nm})$ (\blacksquare) y MC_{LSMO} (\bullet). Inset. Magnetización en función de temperatura de la película de LSMO con BTO (\blacktriangle) y sin BTO (\bullet).

Conclusiones

Se han logrado crecer películas delgadas a base de óxidos de excelente calidad sobre sustratos de silicio, incorporando capas buffer de YSZ y CeO₂. Las capas buffers permiten la disminución gradual de los desajustes de red entre la manganita y el sustrato. A lo largo de la tesis se llevó a cabo un estudio detallado de las características estructurales y morfológicas de multicapas combinando distintas técnicas experimentales que mostraron multicapas con baja rugosidad e interfaces bien definidas a nivel estructural y químico.

La optimización de los parámetros de crecimiento de la película de manganitas ferromagnéticas permitió obtener sistemas nanométricos con propiedades magnéticas y de transporte cercanas a las del material en volumen. Se correlacionó cuidadosamente el efecto de las tensiones de red o defectos sobre los parámetros magnéticos y de transporte de las manganitas.

Se diseñaron y fabricaron multiferroicos artificiales a base de bicapas LSMO/BTO. La necesidad de invertir la polarización del ferroeléctrico hizo necesaria la inserción de un electrodo metálico entre buffers y capa ferroeléctrica. Para ello se crecieron películas de LaNiO₃ de alta calidad cristalina. En las condiciones de crecimiento optimizadas y mediante mediciones de rayos- X se observa que la película crece con alta orientación (00h). El parámetro de red fuera del plano calculado a partir de los XRD indica que la película de LNO se encuentra relajada. Un análisis combinado entre las mediciones de RHEED y AFM indican que la película de LNO crecida bajo los parámetros optimizados presenta una superficie 2D, con una rugosidad de 0.3 nm. Una película de LNO altamente orientada, plana y suave es muy interesante para ser implementada en la fabricación de dispositivos; más allá de las estructuras multiferroicos; por ejemplo como electrodo de juntas túnel.

Se lograron crecer películas de BTO altamente cristalinas, orientadas en la dirección (001) sobre silicio recubierto con YSZ, CeO₂ y LNO. Estas estructuras son interesantes para implementar en dispositivos donde se requiere una polarización fuera del plano de la película, como las memorias basadas en multiferroicos, donde se requiere una polarización espontánea fuera del plano de la película del ferroeléctrico para manipular los espines de la capa ferromagnética.

Se lograron construir multiferroicos altamente cristalinos en silicio, se estudió el rol de la interfaces en los distintos sistemas, realizando estudios cuidadosos a las distintas configuraciones de las bicapas LSMO(top)/BTO(bottom) o BTO(top)/LSMO(bottom). Las manganitas analizadas en los distintos sistemas preservan sus características magnéticas. La selección cuidadosa de los parámetros de crecimiento y de las buffer permitió la integración exitosa de multiferroicos en silicio por PLD. Estas heteroestructuras son potenciales para ser utilizadas en dispositivos donde se requiere la combinación de materiales ferromagnéticos y de ferroelectricos; por ejemplo memorias-MF para el computador cuántico.

Trabajos realizados durante el doctorado

Presentaciones en Congresos sobre el trabajo de tesis

- ✓ Reunión de la Asociación de Física Argentina, **RAFA**, Universidad de Buenos Aires, Argentina. 17-21 sep, **2018**. **Comunicación presentada:** Crecimiento y Caracterización de heteroestructuras basadas en óxidos sobre sustratos de Silicio (100). **Autores:** A. Carrero, A. Roman, M. Aguirre y L. Steren. Modalidad: **Oral**. **Presentadora:** A. Carrero.
- ✓ 9th Joint European Magnetic Symposia, (**JEMS**), Mainz, Alemania 03-07 Sep, **2018**. **Comunicación presentada:** Pulsed Laser deposition of oxide thin films on buffered Si (100) substrates. Modalidad: **Oral**. **Autores:** A. Carrero, A. Lo Giudice, A. Roman, S. Carreira, A. Lopez Pedrozo, M. Aguirre y L. Steren. **Presentadora:** L. Steren.
- ✓ **Y-Tec Nano**, Berisso, La Plata, Argentina. 30 May- 01 Jun, **2018**. **Comunicación presentada:** Epitaxial thin films LSMO grown onto CeO₂/YSZ//Si (100). **Autores:** A. Carrero, A. Roman, M. Aguirre y L. Steren. Modalidad **Poster**. **Presentadora:** A. Carrero.
- ✓ XXIII Simposio Latinoamericano de Física del Estado Sólido, **SLAFES XXIII**, San Carlos de Bariloche, Argentina. Abril 10-13, **2018**. **Comunicación presentada:** Growth and characterization of epitaxial LSMO onto silicon substrates. **Autores:** A. Carrero, A. Roman, M. Aguirre y L. Steren. Modalidad **Poster**. **Presentadora:** A. Carrero.
- ✓ Conferencia Asociación de Física Argentina, **AFA**, La Plata, Argentina. Septiembre 26-29, **2017**. **Comunicación presentada:** Crecimiento y

caracterización del $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ epitaxial por depósito de laser pulsado.
Autores: A. Carrero, A. Roman, M. Aguirre y L. Steren. Modalidad **Poster**.
Presentadora: A. Carrero.

Presentaciones en congresos: Colaboraciones.

- ✓ XIX Encuentro de superficies y materiales nanoestructurados - **NANO2019**, Buenos Aires, Argentina. Jun-5-7, **2019**. **Comunicación Presentada:** Crecimiento y caracterización de películas de Dióxido de Cerio. **Autores:** A. Lo Giudice, **A. Carrero**, A. Lopez Pedrozo, A. Roman, Modalidad: **Poster**. **Presentadora:** A. Lo Giudice.

- ✓ International Workshop Spintronics **2019**, Cusco, Peru. Oct 20-25. **Comunicación presentada:** Surface and interfaces of transition metal oxides. **Autores:** S. Carreira, **A. Carrero**, A. Lo Giudice, A. Lopez Pedrozo A. Roman, J. Briatico, M. Aguirre y L. Steren **Modalidad: oral**. **Presentadora: L. Steren**

- ✓ Conferencia Asociación de Física Argentina, AFA, La Plata, Argentina. Septiembre 26-29, **2017**. **Comunicación presentada:** Magnetorresistencia de Spin Hall en bicapas metálicas. **Autores:** M. Cababie, A. Roman, A. Lopez Pedroso, S. Carreira, **A. Carrero Lobo**, M. C. Fuertes, J. Bonaparte, L. Steren Modalidad **Poster**. **Presentador: M. Cababie**

- ✓ Conferencia Nano **2016**, Buenos Aires, Argentina. Mayo 11-13, 2016. **Comunicación presentada:** Estudio Estructural de películas delgadas de Ni crecidas por Sputtering. **Autores:** **A. Carrero**, J. Bonaparte y L. Steren Modalidad **Poster**. **Presentadora: A. Carrero**.

Publicaciones relacionadas a esta tesis

- ✓ **A. Carrero**, A. Roman, M. Aguirre y L. Steren. Nanoscale structural characterization of manganite thin films integrated to silicon correlated with their magnetic and electric properties. **Thin Solid Films 709 (2020)** 138189

Pasantías en otros centros de investigación:

- ✓ **Unité Mixte de Physique CNRS/Thales (Palaiseau, Francia)**, European Project “**H2020-MSCA-RISE-2016** Proposal number: 734187 **SPICOLOST**”, Tutoria. Dr Javier Briatico, Entrenamiento con equipo PLD para la integración de óxidos de perovskita sobre silicio. Marzo y abril , **2019**
- ✓ **Centro Atómico Bariloche. INN 2018**, para avanzar en caracterizaciones estructurales y magnéticas de películas delgadas para su integración en heteroestructuras multiferroicas. Octubre 22-26, **2018**

Referencias

- [1] S.H. Baek, C.B. Eom. Epitaxial integration of perovskite-based multifunctional oxides on silicon. *Acta Materialia* 61 (2013) 2734
- [2] M. Coll, J. Fontcuberta, M. Althammer, M. Bibes, H. Boschker, A. Calleja, G. Cheng, M. Cuoco, R. Dittmann, B. Dkhil, I. El Baggari, M. Fanciulli, I. Fina, E. Fortunato, C. Frontera, S. Fujita, V. Garcia, S.T.B. Goennenwein, C.-G. Granqvist, J. Grollier, R. Gross, A. Hagfeldt, G. Herranz, K. Hono, E. Houwman, M. Huijben, A. Kalaboukhov, D.J. Keeble, G. Koster, L.F. Kourkoutis, J. Levy, M. Lira-Cantu, J.L. MacManus-Driscoll, Jochen Mannhart, R. Martins, S. Menzel, T. Nikolajick, M. Napari, M.D. Nguyen, G. Niklasson, C. Paillard, S. Panigrahi, G. Rijnders, F. Sanchez, P. Sanchis, S. Sanna, D.G. Schlom, U. Schroeder, K.M. Shen, A. Siemon, M. Spreitzer, H. Sukegawa, R. Tamayo, J. van den Brink, N. Pryds, F. Miletto Granozio, *Applied Surface Science* 482 (2019) 1
- [3] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura. Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nature materials*, 11 (2012) 103.
- [4] D. G. Schlom, L.Q. Chen, C. J. Fennie, V. Gopalan, D. A. Muller, X. Pan, R. Ramesh, and R. Uecker. Elastic strain engineering of ferroic oxides. *MRS Bulletin*, 39 (2014) 118
- [5] Z. Liao, M. Huijben, Z. Zhong, N. Gauquelin, S. Macke, R. J. Green, S. Van Aert, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, K. Held, G. A. Sawatzky, G. Koster, and G. Rijnders. Controlled lateral anisotropy in correlated manganite heterostructures by interface-engineered oxygen octahedral coupling. *Nature materials*, 15 (2016) 425
- [6] D. G. Schlom, L.Q. Chen, X. Pan, A. Schmehl, and M. A. Zurbuchen. A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 2429

- [7] D. G. Schlom and S. Guha. Gate oxides beyond SiO₂. MRS Bulletin, 33 (2008) 1017.
- [8] A.A. Demkov and A.B. Posadas. Integration of functional oxides with semiconductors. Springer-Verlag (2014) New York
- [9] J. P. Locquet, C. Marchiori, M. Sousa, J. Fompeyrine, and J. W. Seo. High-k dielectrics for the gate stack. J. Appl. Phys. 100 (2006) 051610
- [10] P. Perna, L Méchin, M. P Chauvat, P. Ruterana, Ch Simon and U. S Uccio, High Curie temperature for La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films deposited on CeO₂ /YSZ-based buffered silicon substrates, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 306005
- [11] S. Rahman Bakaul, C. Rayan Serrao, M. Lee, C. Wing Yeung, A. Sarker, S-L Hsu, A. Kumar Yadav, L. Dedon, L. You, A. Islam Khan, H. D. Clarkson, C. Hu, R. Ramesh and S. Salahuddin. Single crystal functional oxides on silicon. Nature Communications. 7 (2016) 10547
- [12] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm. Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayers. Physical review letters. 81 (1998) 3014
- [13] S.R. Singamaneni, J.T. Prater, J. Narayan, Multifunctional epitaxial systems on silicon substrates, Appl. Phys. Rev. 3 (2016) 031301.
- [14] R. Ramesh, H. Gilchrist, T. Sands, V. G. Keramidas and R. Haakenaasen. Ferroelectric LaSrCoO/PbZrTiO/LaSrCoO heterostructures on silicon via template growth. Applied Physics Letters. 63 (1993) 3592
- [15] S.H. Baek, J. Park, D. M. Kim, V. A. Aksyuk, R. R. Das, S. D. Bu, D. A. Felker, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. S. N. Bharadwaja, N. Bassiri-Gharb, Y. B. Chen, H. P. Sun, C. M. Folkman, H. W. Jang, D. J. Kreft, S. K. Streiffer, R. Ramesh, X. Q. Pan, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, M. S. Rzchowski, R. H.

Blick and C. B. Eom. Giant Piezoelectricity on Si for Hyperactive MEMS, *Science* 334 (2011) 958

[16] A. Sambri, S. Gariglio, A. Torres Pardo, J.-M. Triscone and O. Stéphan. Enhanced critical temperature in epitaxial ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ thin films on silicon. *Applied Physics Letters*. 98 (2011) 012903

[17] D. K. Fork, D. B. Fenner, G. A. N. Connell, J. M. Phillips, and T. H. Geballe. Epitaxial yttrium-stabilized zirconia on hydrogen-terminated Si by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*. 57 (1990) 1137

[18] S.J. Wang, C.K. Ong, L.P. You, and S.Y. Xu. Epitaxial growth of yttrium-stabilized zirconia oxide thin film on natively oxidized silicon wafer without an amorphous layer. *Semiconductor Science and Technology*, 15 (2000) 836

[19] R. Bachelet, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, J. Fontcuberta, and F. Sánchez. CoFe_2O_4 /buffer layer ultrathin heterostructures on Si (001). *Journal of Applied Physics*, 110(8) (2011) 086102.

[20] P. Bunt, W. J. Varhue, E. Adams, and S. Mongeon. Initial stages of growth of heteroepitaxial yttrium-stabilized zirconia films on silicon substrates. *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (2000) 4541

[21] A. Bardal, Th. Matthée, J. Wecker, and K. Samwer. Initial stages of epitaxial growth of Y-stabilized ZrO_2 thin films on $\text{a-SiO}_x/\text{Si}$ (001) substrates, *Journ. App. Phys.* 75 (1994) 2902

[22] V. M. Goldschmidt, *Geochemistry*. Oxford University Press (1958)

[23] B. Salamon, M. Jaime, *The physics of manganites: Structure and transport*, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 73, No. 3, July 2001

- [24] M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eom, M. C. Smoak and F. Tsui. Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric BaTiO₃ substrate. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77 (2000) 3547
- [25] S. J. Hibble, S. P. Cooper, A. C. Hannon, I. D. Fawcett and M Greenblat. Local distortions in the colossal magnetoresistive manganates La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃ and La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, revealed by total neutron diffraction. *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 9221
- [26] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 14103
- [27] Y. Tokura, Colossal Magnetoresistive Oxides, Capítulo 1: Fundamental Features of Colossal Magnetoresistive Manganese Oxides, *Advances in Condensed Matter Science*, Vol.2 (Gordon and Breach Science Publishers, (2000)
- [28] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, UK, (2009)
- [29] E. Dagotto. *The Physics of Manganites and Related Compounds*, Springer (2003)
- [30] C. Zener, Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure *Phys. Rev.* 82, (1951) 403
- [31] P. W. Anderson y H. Hasegawa. Considerations on Double Exchange *Phys. Rev.*, 100 (1955) 675
- [32] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports* 344, (2001) 153

- [33] J. B. Goodenough, *Magnetism and Chemicals Bonds* (Interscience, de JohnWiley & Sons, 1963).
- [34] J. B. Goodenough. Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M_(II)]MnO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 100 (1955).
- [35] J. Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *J. Phys. Chem. Solids*, 10 (1959).
- [36] S-W. Cheong y H. Y. Hwang, *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Capítulo 7: Ferromagnetism vs. Charge/Orbital Ordering in Mixed-Valent Manganites, *Advances in Condensed Matter Science*, Vol.2 (Gordon and Breach Science Publishers, 2000)
- [37] L. Méchin, C. Adamo, S. Wu, B. Guillet, S. Lebargy, C. Fur, J. M. Routoure, S. Mercone, M. Belmeguenai and D. G. Schlom, Epitaxial La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films grown on SrTiO₃ buffered silicon substrates by reactive molecular-beam epitaxy, *Phys. Status Solidi a* 209 (2012) 1090
- [38] Y. Tokura and Y. J Tomioka. Colossal magnetoresistive manganites *Magn. Mater.* 200 (1999) 1
- [39] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter*, Oxford U.P., New York, (2001).
- [40] D. Saurel. Ch. Simon, A. Brulet, A. Heinemann, C. Martin. Small angle neutron scattering study of the step-like magnetic transformation in Pr_{0.70}Ca_{0.30}MnO₃. *Phys. Rev. B* 75 (2007) 184442
- [41] C. Cui y T. A. Tyson. Correlations between pressure and bandwidth effects in metal-insulator transitions in manganites. *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 942
- [42] A. J. Millis, T. Darling, and A. Migliori, Quantifying strain dependence in “colossal” magnetoresistance manganites. *J. Appl. Phys.*, 83(1998) 1588

- [43] M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Atomically defined epitaxy and physical properties of strained $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ films. *Appl. Phys. Lett.* 73, No. 17 (1998) 2497
- [44] V. G. Prokhorov, V. A. Komashko, G. G. Kaminsky, K. K. Yu, S. J. Jun, S. Y. Park, J. S. Park, Y. P. Lee, and V. L. Svetchnikov. Magnetic and transport properties driven by lattice strain in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{BaTiO}_3$ and $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{BaTiO}_3$ bilayer films. *Low Temp. Phys.* 33 (2007) 58
- [45] F. Tsui, M. C. S. oak, T. K. Nath, and C. B. Eom Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2421
- [46] A. Gupta, G. Q. Gong, Gang Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, y J. Z. Sun. Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films. *Phys. Rev. B*, 54 (1996) R15-629
- [47] J. Patterson and B.C. Bailey. *Solid State Physics Springer-Verlag Berlin Heidelberg*. 1 (2007) 31
- [48] A. R. Damodaran, J. C. Agar, S. Pandya, Z.Chen, L. Dedon, R. Xu, L. W. Martin, New modalities of strain-control of ferroelectric thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(26) (2016) 263001
- [49] I. Fina, N. Dix, J.M. Rebled, P. Gemeiner, X. Martí, F. Peiró, B. Dkhil, F.Sánchez, L. Fábrega and J. Fontcuberta. The direct magnetoelectric effect in ferroelectric-ferromagnetic epitaxial heterostructures. *Nanoscale*. 5 (2013) 8037
- [50] A. R. Damodaran, E. Breckenfeld, Z. Chen, S. Lee, L. W. Martin. Enhancement of ferroelectric Curie temperature in BaTiO_3 films via strain-induced defect dipole alignment. *Adv. Mater.* 26 (2014) 6341

- [51] M. Bibes and A. Barthélémy, IEEE Transactions on electrons devices, 54 n° 5 (2007) 1003
- [52] Y. Lu, W. Li, G. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Sun, Y. Wang, and V. Dravid, Phys. Rev. B, Condens. Matter, 54, n° 12 (1996) 8357
- [53] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. 69, n° 3 (1996) 363
- [54] A. Carrero, V. Sagredo, C. Pernechele, and F. Rossi, IEEE Transactions on magnetic. 49, n° 8 (2013) 4614
- [55] D Khomskii. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. Physics 2, 20 (2009) 1
- [56] M. Bibes and A. Barthélémy. Towards a magnetoelectric memory. Nature Mater 7 (2008) 425
- [57] L. Qiao and X. Bi Dielectric response and structure of in-plane tensile strained BaTiO₃ thin films grown on the LaNiO₃ buffered Si substrate. Appl. Phys. Lett 92, (2008) 062912
- [58] M. Scigaj, N. Dix, I. Fina, R. Bachelet, B. Warot-Fonrose, J. Fontcuberta, and F. Sánchez Ultra-flat BaTiO₃ epitaxial films on Si(001) with large out-of-plane polarization, Appl. Phys. Lett. 102, (2013) 112905
- [59] Z. Jovanović, M. Spreitzer, J. Kovac, D. Klement, D. Suvorov, Silicon surface de oxidation using strontium oxide deposited with the pulsed laser deposition technique, ACS Appl. Mater. Interfaces 20 (2014) 18205.
- [60] D.K. Fork, F.A. Ponce, J.C. Tramontana, T.H. Geballe, Epitaxial MgO on Si(001) for Y-Ba-Cu-O thin-film growth by pulsed laser deposition, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 2294.

- [61] R. Bachelet, P. de Coux, B. Warot-Fonrose, V. Skumryev, G. Niu, B. Vilquin, G. Saint-Girons, F. Sanchez, Functional spinel oxide heterostructures on silicon, *Cryst. Eng. Comm* 16 (2014) 10741
- [62] D. Akai, M. Yokawa, K. Hirabayashi, K. Matsushita, K. Sawada, M. Ishida, Ferroelectric properties of sol–gel delivered epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films on Si using epitaxial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Layers, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 202906.
- [63] S. J Wang and C.K. Ong, Epitaxial Y-stabilized ZrO_2ZrO_2 films on silicon: Dynamic growth process and interface structure. *Appl. Phys. Lett.*, 80 14 (2002) 2541
- [64] S. J. Wang, C. K. Ong, S. Y. Xu, P. Chen, W. C. Tjiu, J. W. Chai, A. C. Huan, W. J. Yoo, J. S. Lim, W. Feng, and W. K. Choi. Crystalline ceria oxide on silicon as alternative gate dielectrics. *Appl. Phys. Lett.* 78, (2001) 1604
- [65] L. Mechin, G. Huot, and D. Bloye. Cofabrication of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and semiconducting devices on (100) Si substrates. *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 3154
- [66] Franklin J. Wong and S. Ramanathan. Nonisostructural complex oxide heteroepitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 32 (2014) 040801
- [67] Marita O’Sullivan, Joke Hadermann, Matthew S. Dyer, Stuart Turner, Jonathan Alaria, Troy D. Manning, Artem M. Abakumov, John B. Claridge, and Matthew J. Rosseinsky. Interface control by chemical and dimensional matching in an oxide heterostructure. *Nature Chemistry*, 8 (2016) 347

- [68] J. Fontcuberta, M. Bibes, B. Martinez V. Trtik, C. Ferrater, F. Sanchez, and M. Varela. Tunable epitaxial growth of magnetoresistive $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films. *J. Appl. Phys.*, Vol. 85, No. 8, 15 (1999) 4800
- [69] A. K. Pradhan, D. Hunter, T. Williams, B. Lasley-Hunter, R. Bah, H. Mustafa, R. R. Rakhimov, J. Zhang, David, J. Sellmyer, E. E. Carpenter, D. R. Sahu, J.-L. Huang., Magnetic properties of $\text{La}_{0.6}\text{Se}_{0.4}\text{MnO}_3$ thin films on SrTiO_3 and buffered Si substrates with varying thickness *J. Appl. Phys.* 103, 023914 (2008)
- [70] Z. Trajanovic, C. Kwon, M. C. Robson, K.C. Kim, M. Rajeswari, R. Ramesh, T. Venkatesan, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, and D. Fork. Growth of colossal magnetoresistance thin films on silicon *Appl. Phys. Lett.* 69 (7) (1996) 1005
- [71] W. C. Goh, K. Yao, and C.K. Ong. Epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films with two in-plane orientations on silicon substrates with yttria-stabilized zirconia and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ as buffer layers *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 073905
- [72] S. S. Rao, J. T. Prater, Fan Wu, C. T. Shelton, J.- P. Maria, and J. Narayan. Interface Magnetism in Epitaxial BiFeO_3 - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Heterostructures Integrated on Si (100) *Nano Lett.* 13, (2013) 5814
- [73] T. Uemura, K. Sekine, K. Matsuda and M. Yamamoto. Magnetic and Electrical Properties of (La, Sr) MnO_3 Sputtered on SrTiO_3 -Buffered Si Substrate *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 4B (2005) 2604
- [74] J. M. Vila Fungueiriño, J. Gázquez, C. Magén, G. Saint Giron, R Bachelet and A. Carretero Genevrier. Epitaxial LSMO thin films on silicon with excellent magnetic and electric properties by combining physical and chemical methods. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 19 (2018) 702
- [75] M. L. Frankenheim, Chemische und krystallonomische Beobachtungen. *Ann. Phys.* 113 (1836) 637

- [76] M.A Herman, W Richter, H Sitter. Molecular Beam Epitaxy In: Epitaxy. Springer Series in Material Science 62 (2004) Springer, Berlin, Heidelberg.
- [77] L. Royer: Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr. 51, (1928) 7
- [78] I. Markov y S. Stoyanov. Mechanisms of epitaxial growth. Contemp. Phys. 28 (1987) 267
- [79] H. J. Scheel. Historical aspects of crystal growth technology Journal of Crystal Growth 211 (2000) 1
- [80]H. M. Christen, G. Eres. Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides. 2 (2008) 264005
- [81] D. Chrisey y G. Hubler, 'Pulsed Laser Deposition of Thin Films', Ed. John Wiley & Sons (1994)
- [82] T. Venkatesan. Pulsed laser deposition - invention or discovery. Journal of Physics D: Applied Physics, 47 (2014) 034001
- [83] J. A. Greer. History and current status of commercial pulsed laser deposition equipment. Journal of Physics D: Applied Physics, 47 (2014) 034005
- [84] H. A. D Blank, D. Matthijn, and R. Guus. Pulsed laser deposition in Twente: from research tool towards industrial deposition. Journal of Physics D: Applied Physics, 47 (2014) 034006
- [85] E. Riet, C. J. C. M Nillesen and J. Dieleman. Reduction of droplet emission and target roughening in laser ablation and deposition of metals. Journal of Applied Physics, 74(3) (1993) 2008
- [86] W. Liu, C. Wen, X. Zhang, J. Liu, J. Liang and X. Long. Investigation of deposition rate, liquid droplets and surface morphology of zirconium films deposited by pulsed laser ablation. Phys. Scr. 90 (2015) 035402

- [87] A. Lorusso, V. Fasano, and A. Perrone. Y thin films grown by pulsed laser ablation. *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 29, No. 3, (2011) 031502-1
- [88] S. Fähler, M. Störmer and H. U. Krebs. Origin and avoidance of droplets during laser ablation of metals. *Appl. Surf. Sci.* 433 (1997) 109
- [89] S. Andrieu and P. Fréchar. RHEED applied on polycrystalline films?. *Surface Science* 360 (1996) 289
- [90] S. Hasegawa, Reflection High-Energy Electron Diffraction. In *Characterization of Materials*, E. N. Kaufmann (Ed.) (2012) 1925
- [91] F. Tang, T. Parker, G-C Wang and T-M Lu, Surface texture evolution of polycrystalline and nanostructured films: RHEED surface pole figure analysis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) R427
- [92] J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson and R. G. Long, A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8, (1990) 3692
- [93] W. Braun. Reflection high-energy electron diffraction (RHEED). *Springer Tracts in Modern Physics*, Springer, 154 (1999). , Berlin
- [94] J. A. Moyer, R. Gao, P. Schiffer & L. W. Martin, Epitaxial growth of highly crystalline spinel ferrite thin films on perovskite substrates for all oxide devices, *Sci Rep* 5, 10363 (2015)
- [95] N. Dix, I. Fina, R. Bachelet, L. Fàbrega, C. Kanamadi, J. Fontcuberta, and F. Sanchez.. Large out-of-plane ferroelectric polarization in flat epitaxial BaTiO₃ on CoFe₂O₄ heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 172907
- [96] H. Kaiju¹, T. Nagahama, S. Sasaki, T. Shimada, O. Kitakami, T. Misawa¹, M. Fujioka¹, J. Nishii¹ and G. Xiao. Inverse Tunnel Magnetocapacitance in Fe/Al-oxide/Fe₃O₄. *Sci Rep* 7, (2017) 2682

- [97] G Binnig C. F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope. Phys. Rev. Lett. Mar 3 (1986) 930
- [98] H. Hölscher, A. Schirmeisen: Dynamic force microscopy and spectroscopy, Adv. Imaging Electron Phys. 135 (2005) 41
- [99] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, 7th Ed. (1996) 29
- [100]V. Holy U. Pietsch, T. Baumbach. High-Resolution X-Ray Scattering from thin films and multilayers. Springer-Verlag, Berlin, 149, 1th ed. (1999) 17
- [101]A. van der Lee. Grazing incidence specular reflectivity; theory, experiment and applications. Solid State Sciences 2 (2000) 257
- [102]A. Gibaud and S. Hazra. X-ray reflectivity and diffuse scattering. Current Science 78, 12 (2008) 1467
- [103]M. Yasaka. X-ray thin films measurements techniques. The Rigaku Journal 26, 2 (2010) 1
- [104]L.G. Parrat, Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays Phys. Rev. 95 (1954) 359.
- [105]M. Bjorck and G. Andersson. GenX: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution. J. Appl. Cryst. 40 (2007) 1174
- [106] D.B. Williams, C.B. Carter, Transmission Electron Microscopy Springer-Verlag US, 2nd Ed. (2009) 3
- [107] J. M. Vila-Funqueiriño, R. Bachelet, G. Saint-Girons, M. Gendry, M. Gich, J. Gazquez, E. Ferain, F. Rivadulla, J. Rodriguez-Carvajal, N. Mestres and A. C-Genievrier. Integration of functional complex oxide nanomaterials on silicon. Frontiers in Physics 3 (2015) 1

- [108]C. Ricbard Brundle, C. A. Evans, Shaun Wilson, Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth-Heinemann, London (1992) 120
- [109]F.M. Smits. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. Bell System Technical Journal, 37 (1958) 711
- [110] J. W. Rohlf, modern physics from a to z, John William & Sons, US 1sted (1994) 434
- [111]M.C. Terzzoli, D. Rubi, S. Duhalde, M. Villafuerte, M. Sirena and L. Steren. Transport Properties Of Pulsed Laser Deposited $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Thin Films. Appl. Surf Sci., 186, n4 (2002) 458
- [112]D.K. Fork, S.M. Garrison, M. Hawley, T.H. Geballe. Effects of homoepitaxial surfaces and interface compounds on the in-plane epitaxy of YBCO films on yttria-stabilized circonia. J. Mater. Res. 7, No. 7 (1992) 1641
- [113]R. Aguiar, F. Sanchez, D. Peiro, C. Ferrater and M. Varela. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films on double buffer layers on Si(100). Physica C 235(1994) 647
- [114]C. Buzea and K. Robbie. State of the art in thin film thickness and deposition rate monitoring sensors. Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 385
- [115]T. Hata, K. Sasak, Y. Ichikawa, K. Sasaki. Yttria-stabilized circonia (YSZ) heteroepitaxially grown on Si substrates by reactive sputtering. Vacuum 59 (2000) 381
- [116]T-W Chiu, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani. Growth of highly (001)-textured strontium barium niobate thin films on epitaxial $\text{LaNiO}_3/\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}$ (100). Thin Solid Films 426 (2003) 62
- [117] R. Aguiar, V. Trtik, F. Sanchez, C. Ferrater, M. Varela. Effects of wavelength, deposition rate and thickness on laser ablation deposited YSZ films on Si (100). Thin Solid Films 304 (1997) 225

- [118] Y. Shi, S. Chul Lee, M. Monti, C. Wang, Z. A. Feng, W. D. Nix, Michael F. Toney, R. Sinclair, and W. C. Chueh. Growth of Highly Strained CeO₂ Ultrathin Films. *ACS Nano*, 10 (2016) 9938
- [119] Y. Zhang, F. Feng, K. Shi, H. Lu, S. Xiao, W. Wu, R. Huang, T. Qu, X. Wang, Z. Wang, Z. Han, Surface morphology evolution of CeO₂/YSZ (001) buffer layers fabricated via magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 284 (2013) 150
- [120] G. Balakrishnan, W. Rong, A. Zia, H. Ho, P. Sudhakara, J Song, Epitaxial Growth of Cerium Oxide Thin Films by Pulsed Laser Deposition, *Thin Solid Films* 546 (2013)467
- [121] V. Trtik, F. Sanchez, R. Aguiar, Y. Maniette, C. Ferrater, M. Varela, Room-temperature epitaxial growth of CeO₂(001) films on YSZ buffered Si(001) substrates, *Appl. Physics A* 67 (1998) 455.
- [122] V. Trtik, R. Aguiar, F. Sanchez, C. Ferrater, M. Varela, Study of the epitaxial growth of CeO₂ (0 0 1) on yttria-stabilized zirconia/Si (0 0 1). *J. Cryst. Growth* 192 (1998) 175
- [123] L. Mazet, S. M Yang, S. V. Kalinin, S. S.Chardon and C. Dubourdieu. A review of molecular beam epitaxy of ferroelectric BaTiO₃ films on Si, Ge and GaAs substrates and their applications. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 (2015) 036005
- [124] H. Yamada, Y. Toyosaki, A. Sawa, Coherent Epitaxy of a Ferroelectric Heterostructure on a Trilayered Buffer for Integration into Silicon, *Adv. Electron. Mater.* 2 (2016) 1500334
- [125] M. Vaghefi , A Baghizadeh , M-G Willinger, M J Pereira, D A Mota, B G Almeida, J. Agostinho Moreira and V S Amaral, Thickness dependence of microstructure in thin La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films grown on (1 0 0) SrTiO₃ substrate, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 395301

- [126] M.J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs, *Ultramicroscopy* 74, (1998) 131
- [127] Y. Zhu, C. Ophus, J. Ciston, and H. Wang, Interface lattice displacement measurement to 1 pm by geometric phase analysis on aberration-corrected HAADF STEM images, *Acta Mater.* 61 (2013) 5646
- [128] S. Zhang, Y. Zhu, Y. Tang, Y. Liu, S. Li, M. Han, J. Ma, B. Wu, Z. Chen, S. Saremi, and X. Ma, Giant polarization sustainability in ultrathin ferroelectric films stabilized by charge transfer, *Adv. Mater.* (2017) 1703543
- [129] M. Arredondo, Q. M. Ramasse, M. Weyland, R. Mahjoub, I. Vrejoiu, D. Hesse, N. D. Browning, M. Alexe, P. Munroe, and V. Nagarajan, Direct evidence for cation non-stoichiometry and Cottrell atmospheres around dislocation cores in functional oxide interfaces. *Adv. Mater.* 22 (2010) 2430
- [130] S. Reboh, R. Coquand, S. Barraud, N. Loubet, N. Bernier, G. Audoit, J.L. Rouviere, E. Augendre, J. Li, J. Gaudiello, N. Gambacorti, T. Yamashita, and O. Faynot, Strain, stress, and mechanical relaxation in fin-patterned Si/SiGe multilayers for sub-7 nm nanosheet gate-all-around device technology. *Appl. Phys. Lett.* 112, (2018) 051901
- [131] M. Huijben, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and R. Ramesh. Critical thickness and orbital ordering in ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films. *Phys. Rev. B* 78 (2008) 094413
- [132] D. Liu, W. Liu. Growth and characterization of epitaxial $(\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3})\text{MnO}_3$ films by pulsed laser deposition. *Ceramics International* 37 (2011) 3531
- [133] M. Pardavi-Horvath and P.E. Wigen: (invited) "Defect and impurity related effects in substituted epitaxial YIG crystals", *Advances in Magneto-Optics, Proc. Int. Symp. Magneto-Optics, J. Magn. Soc. Japan*, 11 S1, (1987) 161

- [134] M. Pardavi-Horvath, IEEE Trans. Magn. 21 (1985) 1694
- [135] L. B. Steren, M. Sirena and J. Guimpel, Magnetic ordered phase in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ferromagnets, Phys. Rev. 65 (2002) 094431
- [136] E.B. Moore, B.A. Calhoun and K. Lee, J. Appl. Phys., 49 (1978) 1879
- [137] N. Furukawa. Unconventional One-Magnon Scattering Resistivity in Half-Metals J. Phys. Soc. Jpn. 69, (2000) 1954
- [138] C. Adamo. X. Ke, H. Q. Wang, H. L. Xin, T. Heeg, M. E.. Hawley, W. Zander, J. Schubert, P. Schiffer, D. A. Muller, L. Maritato, D. G Schlom. Unconventional One-Magnon Scattering Resistivity in Half-Metals. Applied Physics Letters. 95 (2009) 112504
- [139] R. Shiozaki, K. Takenaka, Y. Sawaki, and S. Sugai, Phys. Rev. 63 (2001) 184419
- [140] H. Huhtinen, R Laiho; K.G Lisunov; V.N Stamov; V.S Zakhvalinskii. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 238 (2002) 160
- [141] R. von Helmolt, J. Weker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant Negative Magnetoresistance in Perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}$ Ferromagnetic Films. Phys. Rev. Lett. 71 (1993)
- [142] J.-H. Kim, S. I. Khartsev, and A. M. Grishin, Epitaxial colossal magnetoresistive $\text{La}_{0.67}\text{Sr,Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films on Si. Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 4295
- [143] PR Willmott and JR Huber. Pulsed laser vaporization and deposition. Reviews of Modern Physics, 72(1) (2000) 315
- [144] I.W. Boyd. Thin Film Growth by Pulsed Laser Deposition. In: Waidelich W. (eds) Laser in der Technik / Laser in Engineering. Springer, Berlin, Heidelberg(1994)

- [145] F. Sanchez, C. Ferrater, X. Alcobé, J. Bassa, M.V. Garcia-Cuenca, M. Varela, Pulsed laser deposition of epitaxial LaNiO_3 thin films on buffered Si (100). *Thin Solid Films* 384 (2001) 200
- [146] U. Gabor, D. Vengust, Z. Samardžija, A. Matavž, V. Bobnar, D. Suvorov, M. Spreitzer. *Applied Surface Science* 513 (2020) 145787
- [147]] M. Scigaj, N. Dix, J. Gazquez, M. Varela, I. Fina, N. Domingo, G. Herranz, V. Skumryev, J. Fontcuberta and F. Sánchez, Monolithic integration of room temperature multifunctional $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ epitaxial heterostructures on Si(001) *Sci Rep.* 23(2016) 31870.
- [148] J. Lyu, I. Fina, R. Solanas, J. Fontcuberta and F. Sánchez. Tailoring Lattice Strain and Ferroelectric Polarization of Epitaxial BaTiO_3 Thin Films on Si (001). *Sci. Rep.* 8 (2018) 495
- [149]P. Singh, P. K. Rout, H. Pandey, A. Dogra. Temperature dependent space-charge-limited conduction in BaTiO_3 heterojunctions. *J Mater Sci.* 53 (7) (2017) 48067
- [150]L. Qiao and X. Bi. Microstructure and ferroelectric properties of BaTiO_3 films on LaNiO_3 buffer layers by rf sputtering. *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 2780