

Estudio de la respuesta fotoconductora y de magnetotransporte de heteroestructuras basadas en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Pérez Albert, Ana Sofía



Tesis de Licenciatura

Licenciatura en Física.

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología.

Universidad Nacional de Tucumán.

Tucumán, Argentina.

Octubre 2025

Director: Dr. Martín Rodrigo Tolosa

Co-Director: Dr. Manuel Villafuerte

Índice

Resumen	1
Abstract	3
1. Capítulo 1: Introducción.....	4
1.1. Manganitas: estructura y propiedades	6
1.1.1. Estructura electrónica	9
1.1.2. Modelo de doble intercambio y la magnetorresistencia cerca de T_C	10
1.1.3. Otros mecanismos de interacción en las manganitas	12
1.2. El sistema $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.....	13
1.3. El Sistema $SrTiO_3$	17
1.3.1. Relevancia en la electrónica de óxidos y heterointerfaces	17
1.3.2. Estructura cristalina y transición de fase	18
1.3.3. Estructura electrónica y <i>band gap</i>	19
1.3.4. Vacancias de oxígeno y Fotoconductividad Persistente	20
1.4. Películas delgadas de manganitas.....	21
1.5. Fotoconductividad	21
1.6. Magnetorresistencia.....	23
2. Capítulo 2: Materiales y Métodos	25
2.1. Técnica de depósito por láser pulsado (PLD).....	25
2.1.1. Ablación	25
2.1.2. Pluma	26
2.1.3. Crecimiento	27
2.1.4. Componentes del sistema	29
2.1.5. Fabricación de películas ultradelgadas de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	30
2.2. Caracterización por difracción de Rayos X	31
2.2.1. Diagrama de Polo	33
2.2.2. Barrido $\theta - 2\theta$	37
2.2.3. Determinación de espesor de películas delgadas a partir de oscilaciones de Kiessig	37
2.3. Propiedades de transporte eléctrico	39
2.3.1. Resistencia Eléctrica.....	39
2.3.2. Configuración experimental para las mediciones eléctricas	40
2.3.3. Sistema criogénico.....	41

2.3.4.	Medición de respuesta fotoconductora	42
3.	Capítulo 3: Resultados y discusiones	43
3.1.	Caracterización estructural	43
3.1.1.	Diagrama de Polos.....	43
3.1.2.	Difracción de Rayos X	45
3.1.3.	Reflectometría de Rayos X.....	46
3.2.	Magnetotransporte	48
3.2.1.	Modelado de la Fase Metálica	54
3.2.2.	Magnetorresistencia.....	56
3.3.	Fotorresistencia	57
3.4.	Análisis de fotoconductividad	63
3.4.1.	Procedimiento experimental	63
3.4.2.	Espectro de fotoconductividad	64
3.4.3.	Dinámica Temporal de la Fotoconductividad	65
3.5.	Discusión	67
4.	Capítulo 4: Conclusiones	71
	Perspectivas a futuro	73
	Referencias	74

A mis padres.

A mi hermano.

Resumen

En esta tesis se estudiaron las propiedades de magnetotransporte y la respuesta fotoconductor de heteroestructuras ultradelgadas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) crecidas epitaxialmente sobre sustratos de SrTiO_3 (STO) orientados en dirección (001). El objetivo principal de este trabajo fue investigar el comportamiento del sistema en el régimen de baja dimensionalidad, bajo estímulos externos, tales como campo magnético e iluminación ultravioleta.

Las películas fueron fabricadas mediante la técnica de deposición por láser pulsado, bajo condiciones controladas de temperatura, presión de oxígeno y fluencia del láser, obteniendo espesores del orden de 3 nm. La caracterización estructural por difracción de rayos X confirmó el crecimiento epitaxial y la buena calidad cristalina de las muestras. Las mediciones de transporte eléctrico se realizaron en el rango de 30K–300K, tanto en oscuridad como bajo iluminación ultravioleta, y en ausencia y presencia de campo magnético externo.

Los resultados muestran una transición metal-aislante característica de las manganitas. La aplicación de campo magnético induce una magnetorresistencia negativa, que desplaza la temperatura de la transición hacia valores mayores y reduciendo el valor de resistencia en el máximo. Bajo iluminación, se observa un aumento de la resistencia en la temperatura de transición, lo que se traduce en fotorresistencia positiva. Por otro lado, se destaca la aparición de una transición adicional en la resistencia alrededor de 90K–100K, la cual es cercana a la transición estructural del sustrato STO (~ 105 K). Se detecta además un cambio en la fotorresistencia dependiente de la temperatura: a altas temperaturas predomina la fotorresistencia positiva mientras que a bajas temperaturas se manifiesta una fotorresistencia negativa. La espectroscopía de fotoconductividad arrojó un “*band gap*” efectivo de $E_G = (3,2 \pm 0,2) \text{ eV}$, consistente con el “*gap*” indirecto del STO.

Estos resultados se interpretan mediante un modelo de dos canales de conducción en paralelo: uno a través de la película de LSMO y otro a través de la interfaz LSMO/STO. A altas temperaturas domina el canal del LSMO y la recombinación fotoinducida aumenta la resistencia. A bajas temperaturas, domina el canal interfacial, cuya conductividad incrementa debido a los portadores fotoinducidos y que se ve potenciada por la asistencia fonónica o el plegamiento de la primera zona de Brillouin.

Este trabajo demuestra el rol crucial de la interfaz y del sustrato en la determinación de las propiedades emergentes en heteroestructuras de óxidos ultradelgados, demostrando un control dual (magnético y óptico) sobre el estado resistivo del sistema.

Abstract

In this thesis, the magnetic transport and photoconductivity of ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) heterostructures epitaxially grown on SrTiO_3 (STO) substrates oriented in the (001) direction were studied. The main objective was to investigate the behavior of the system in the low-dimensional regime under external stimulation such as magnetic field and ultraviolet illumination.

Films were fabricated by the pulsed deposition laser technique under controlled conditions of temperature, oxygen pressure and laser fluence, obtaining thickness in the order of 3 nm. The structural characterization by X-ray diffraction confirmed epitaxial growth and high crystalline quality of the samples. Electrical transport measurements were done in the temperature range of 30K–300K, both in darkness and under ultraviolet illumination, and in the absence and presence of a magnetic field.

The results show a metal-insulator transition characteristic of manganites. Magnetic field application induces negative magnetoresistance, which shifts the metal-insulator transition temperature towards higher values and reducing the resistance at the peak. Under UV illumination, an increase in resistance at the transition temperature was observed. On the other hand, an additional resistance drop is observed around 90K–100K, which is near the structural transition of STO ($\sim 105\text{K}$). A change in photoresponse is also detected: at high temperatures, positive photorresistance dominates, whereas at low temperatures, negative photorresistance appears. Photoconductivity spectroscopy measurements yielded an effective *band gap* of $E_G = (3,2 \pm 0,2) \text{ eV}$ that's consistent with the indirect *gap* of STO.

This results are explained through a two parallel channel conduction model: one through the LSMO film and another through the LSMO/STO interface. At high temperatures, the LSMO channel dominates, and photoinduced recombination increases the resistance. At low temperatures, the interfacial channel prevails, with its conductivity enhanced by photoinduced carriers and reinforced via phonon assistance or Brillouin zone folding.

This work highlights the crucial role of the interface and substrate in determining the emergent properties of ultrathin oxide heterostructures, demonstrating a dual (magnetic and optical) control over the resistive state of the system.

1. Capítulo 1: Introducción

Los óxidos complejos con estructura perovskita ABO_3 consolidan una de las familias más versátiles y estudiadas dentro de la física del sólido y la ciencia de materiales. En las últimas décadas han despertado un creciente interés debido a la amplia diversidad de fenómenos que exhiben, abarcando desde la superconductividad y magnetorresistencia, hasta la ferroelectricidad, multiferroicidad y efectos fotoinducidos [1] [2] [3]. Esta riqueza de propiedades surge del fuerte acoplamiento que existe entre los distintos grados de libertad de estos sistemas (carga, espín, orbital y red), los cuales pueden ser controlados mediante dopaje químico, presión, tensiones epitaxiales, estímulos ópticos o campos externos eléctricos y magnéticos [4].

La posibilidad de manipular las propiedades electrónicas y magnéticas de estos materiales los ha vuelto candidatos atractivos para realizar aplicaciones en espintrónica, sensores, memorias no volátiles, dispositivos optoelectrónicos y conversión de energía [5] [6]. De forma paralela, los avances en técnicas de crecimiento epitaxial de películas delgadas han permitido obtener un control a nivel atómico sobre la estructura y composición, lo que abre un paradigma nuevo en el diseño de materiales artificiales [7].

Es en este contexto que surgen las heteroestructuras de óxidos complejos, sistemas multicapa formados por la unión de dos o más materiales distintos a escala nanométrica, las cuales encarnan un medio prometedor para la ingeniería de fenómenos emergentes. A diferencia de los materiales masivos, en estos sistemas las propiedades dependen tanto de los materiales constituyentes como también de la naturaleza de las interfaces involucradas. La interfaz puede inducir fenómenos colectivos que se encuentran ausentes en los componentes individuales, tales como la conductividad interfacial en sistemas aislantes, la superconductividad bidimensional o el acoplamiento magnetoeléctrico [2] [3].

Dentro de los numerosos sistemas explorados, la combinación de manganitas dopadas con estroncio como $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSMO) y titanatos como $SrTiO_3$ (STO), han tomado un particular atractivo.

El LSMO con $x \approx 0.3$ es un óxido ferromagnético metálico cuya conductividad está fuertemente influenciada por el acoplamiento entre el orden magnético y el transporte de carga. Por debajo de su temperatura de Curie (~ 350 K), los electrones se movilizan con eficiencia gracias al mecanismo de doble intercambio, y el material presenta el

fenómeno de magnetorresistencia colosal (CMR), en el que la aplicación de un campo magnético reduce drásticamente la resistencia eléctrica [8] [6]. Estas propiedades lo convierten en un material interesante para aplicaciones espintrónicas y en dispositivos de detección magnética.

Por otro lado, el STO es un aislante con *gap* indirecto de 3,2 eV y *gap* directo de 3,4 eV [9] [10], que presenta una transición estructural cúbica-tetragonal alrededor de 105 K [11] [12] [13] y una transición metal-aislante inducida por luz a temperaturas inferiores a los 85 K [14]. Además, debido a su compatibilidad estructural con un amplio rango de perovskitas, se trata de un sustrato frecuentemente utilizado para lograr el crecimiento epitaxial de óxidos [15].

Cuando el LSMO crece en forma de película ultradelgada sobre STO, la interfaz obtenida constituye un escenario complejo en el que ocurren múltiples efectos como discontinuidad polar entre las capas, strain epitaxial debido al desajuste de red, restricciones dimensionales y transferencia de portadores fotoinducidos. Estos fenómenos pueden verse adicionalmente modulados por las propiedades intrínsecas del sustrato STO, como su transición de fase estructural, que podría alterar el acoplamiento mecánico u electrónico en la interfaz, y su propensión a formar vacancias de oxígeno superficiales, que podrían jugar un rol clave en los procesos fotoinducidos. Todos estos factores combinados modifican en forma significativa la respuesta electrónica y magnética del sistema respecto al material masivo. Específicamente, la discontinuidad polar en la interfaz puede inducir una significativa redistribución de carga y el debilitamiento del ferromagnetismo interfacial, lo que se ha postulado como la causa de la formación de una "capa magnéticamente muerta" que reduce la polarización de espín [16]. Además, la interacción entre luz y carga en estos sistemas abre la posibilidad de explorar fenómenos de fotoconductividad modulada por campo magnético, con potencial aplicación en sensores optoelectrónicos y dispositivos multifuncionales.

Al estudiar un sistema modelo como LSMO/STO en condiciones poco exploradas se abren nuevos caminos de comprensión, tanto desde el punto de vista fundamental como en relación con aplicaciones tecnológicas. En particular, la investigación de películas ultradelgadas, con espesores del orden de unas pocas celdas unitarias ($\sim 7-8$) [17], representa una oportunidad para indagar en los mecanismos de transporte y en los fenómenos emergentes que se manifiestan a escala interfacial.

En este marco, en la presente tesis se busca profundizar en la física subyacente a los procesos de transporte en el límite ultradelgado y aportar a la comprensión de los

acoplamientos interfaciales en óxidos complejos, sentando a la vez bases para su eventual utilización en dispositivos multifuncionales que integren estímulos magnéticos, eléctricos y ópticos. Para ello, se propone crecer y caracterizar heteroestructuras ultradelgadas de LSMO/STO con espesores de 3 nm mediante la técnica de deposición por láser pulsado. Posteriormente, se llevará a cabo un estudio del transporte eléctrico en el rango de 300 K a 30 K, analizando la evolución de la resistencia en función de la temperatura y evaluando la influencia de un campo magnético externo. Asimismo, se investigará la respuesta fotoconductor del sistema bajo iluminación ultravioleta (UV), con el propósito de identificar el rol que desempeñan el film y la interfaz en los distintos regímenes de conducción.

La tesis se estructurará de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se presenta el marco teórico de la tesis, centrado en la física de los óxidos de perovskita. Se introducen los materiales clave con los cuales se trabajarán en la tesis: el LSMO y el STO, y se explora el origen de las propiedades singulares del LSMO, detallando los mecanismos físicos subyacentes como el modelo de Doble Intercambio y la formación de polarones. Asimismo, se presentan los modelos de conducción esenciales para describir el transporte en el régimen aislante.

En el capítulo 2 se describe la metodología experimental, detallando el proceso de fabricación de las películas ultradelgadas de LSMO sobre STO mediante Deposición por Láser Pulsado (PLD). Además, se explican los métodos de caracterización (DRX, SEM) y los sistemas implementados para medir las propiedades de transporte eléctrico, fotorresistencia y magnetotransporte.

Posteriormente, en el capítulo 3 se exponen los datos experimentales obtenidos y su correspondiente análisis. seguido de las mediciones de resistencia que analizan la transición metal-aislante y el efecto del campo magnético. Se estudia la respuesta a la iluminación UV, que provoca un cambio de signo en la fotorresistencia a bajas temperaturas, y se mide el *band gap* del sistema. El capítulo cierra con una discusión integral de estos fenómenos.

Se finaliza con las conclusiones en el capítulo 4, donde se sintetizan los hallazgos más relevantes y se proponen líneas de investigación a futuro.

1.1. Manganitas: estructura y propiedades

Para comprender el sistema bajo estudio, es fundamental comenzar por describir uno de sus componentes clave: las manganitas. Se conoce como manganitas a aquellos

compuestos de fórmula general $AMnO_3$, donde A puede ser La, Ca, Ba, Sr, Pb, Nd y Pr. Los mismos presentan típicamente una estructura de tipo perovskita, como se observa en la figura 1.1.

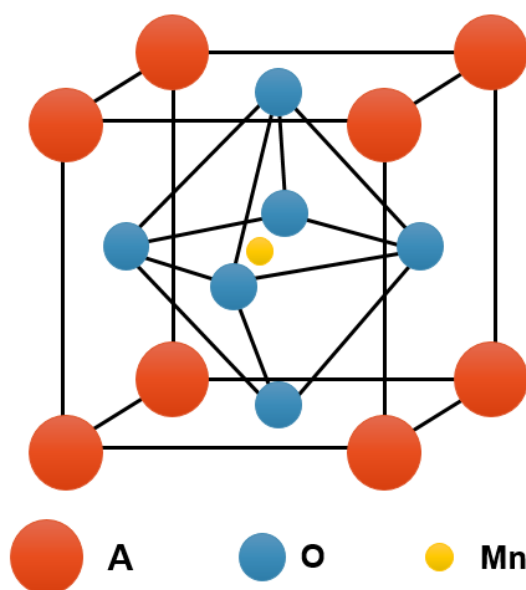


Figura 1.1. Disposición de iones en la estructura tipo perovskita de las manganitas.

Cada ion manganeso se encuentra en el centro de un octaedro formado por iones de oxígeno. Las manganitas pueden presentar distorsiones en sus redes cristalinas, desviándose de su estructura cúbica. Las mismas se originan en la deformación de los octaedros MnO_6 , consecuencia del efecto Jahn Teller [18], produciéndose una elongación de los octaedros en la dirección del plano $a-b$, desplazando los cationes A del centro geométrico de la cavidad a una posición donde poseen un número de coordinación menor a doce.

Si el sitio A se encuentra parcialmente ocupado por dos átomos diferentes, uno trivalente y otro divalente, entonces coexistirán iones Mn^{+3} y Mn^{+4} a fin de equilibrar la carga, provocando que el material muestre un comportamiento distinto.

Los distintos tipos de transiciones de fases electrónicas y magnéticas que presentan las manganitas mixtas, los grados de libertad de carga, los orbitales de espín u orden-desorden, etc., son sensibles a parámetros externos tales como la presión o el campo magnético. Debido a la gran sensibilidad a campos magnéticos externos de sus propiedades de transporte se conocen a estas manganitas como óxidos con magnetorresistencia colosal (CMR).

El estudio de las manganitas comenzó en 1950, año en que Jonker y Van Santen [19] [20] [21] descubrieron una fuerte correlación entre la temperatura de Curie (T_C), la magnetización de saturación (M_S) y la resistividad eléctrica (ρ) en muestras de La_{1-x}

$x\text{A}_x\text{MnO}_3$, con $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ y Ba , al medirse en función de la concentración x . Luego de estudiar las correlaciones entre la estructura del cristal y la temperatura de Curie, descubrieron que muestras diferentes con la misma constante de red tenían diferentes temperaturas de Curie y concluyeron que el esquema de una simple interacción de intercambio no podía explicar la temperatura de la transición ferromagnética en las manganitas. Hoy en día, se conoce que el parámetro relevante en la determinación de la T_C no es la distancia entre iones manganeso, sino el ángulo de la ligadura Mn-O-Mn. Esta distorsión estructural se caracteriza por un coeficiente llamado factor de tolerancia, definido por Goldschmidt [22] de la siguiente manera:

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_{Mn} + r_O)} \quad (1.1)$$

donde r_i ($i = A, \text{Mn}$ u O) representa el radio iónico (promediado cuando es necesario) de cada elemento. Este factor compara la separación Mn-O con la separación A-O.

La estructura de la perovskita es cúbica para $f = 1$. A medida que f decrece, la estructura pasa a ser romboédrica ($0,96 < f < 1$) y posteriormente ortorrómbica ($f < 0,96$), situación en que la ligadura Mn-O-Mn se "dobla", desviándose el ángulo de la ligadura de $\theta = 180^\circ$. En el caso de la estructura ortorrómbica, θ varía continuamente con el factor de tolerancia f . En la figura 1.2 se representan las estructuras ortorrómbica y romboédrica de perovskitas distorsionadas.

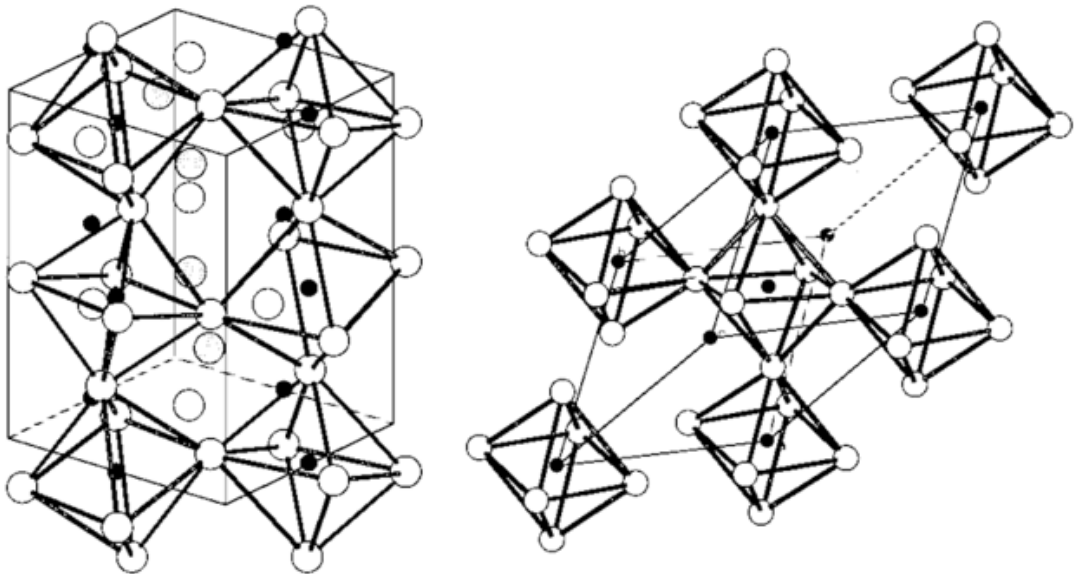


Figura 1.2. Estructura ortorrómbica y estructura romboédrica de perovskitas distorsionadas.

1.1.1. Estructura electrónica

Como se describió anteriormente, los iones de manganeso presentes en las manganitas se encuentran rodeados por un octaedro de oxígenos. Estos octaedros producen una remoción parcial de la degeneración de los orbitales 3d de cada ion manganeso en la red, dando lugar a niveles t_{2g} , de menor energía, y niveles e_g , de mayor energía.

Por otro lado, la interacción electrónica con la red cristalina produce una rotura adicional de la degeneración mediante el efecto Jahn-Teller (en simultáneo con la deformación de los octaedros MnO_6 , mostrado en la figura 1.3b) de los niveles e_g y t_{2g} , originándose un esquema de niveles como se muestra en la figura 1.3a.

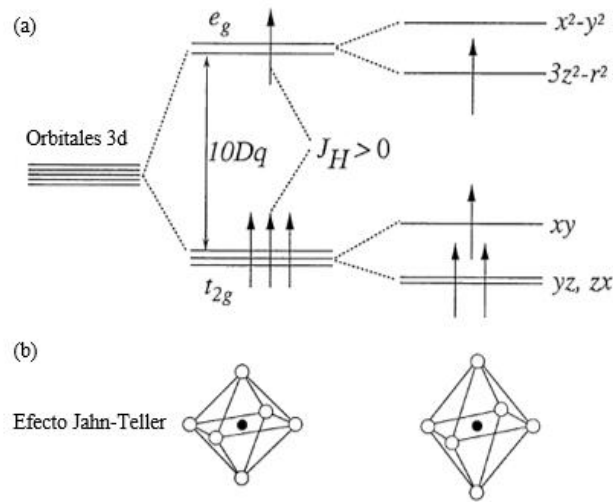


Figura 1.3. (a) Estructura electrónica de los iones Mn en las manganitas. (b) Deformación del octaedro MnO_6 por efecto Jahn-Teller.

En los compuestos sin dopaje ($x = 0$), donde no hay presencia de iones Mn^{4+} , los sitios de Mn presentan una configuración electrónica $t_{2g}^3 e_g^1$. Esto resulta en un espín total $S = 2$. Los electrones que pertenecen a la banda inferior t_{2g} están fuertemente localizados sobre el ion de manganeso, y poseen un espín local $S = 3/2$, mientras que los electrones pertenecientes a la banda superior e_g están fuertemente hibridizados con los niveles 2p del oxígeno, formando ligaduras Mn-O-Mn. Los cuatro electrones de valencia de cada ion de manganeso están acoplados ferromagnéticamente mediante la regla de Hund, con una energía de intercambio J_H .

Estos compuestos, de fórmula general $TMnO_3$ (siendo T una tierra rara trivalente) se caracterizan por ser aislantes (de tipo Mott) y antiferromagnéticos (debido a la interacción de superintercambio entre iones de manganeso vecinos).

Al sustituir la tierra rara (trivalente) T por un metal (divalente) D, una fracción de iones Mn^{3+} pasan a ser Mn^{4+} , produciéndose huecos en la banda e_g , los que permiten al material tener un comportamiento de tipo metálico para ciertos niveles de dopante.

1.1.2. Modelo de doble intercambio y la magnetorresistencia cerca de T_c

La mayor parte de las primeras investigaciones teóricas realizadas sobre manganitas trataron de dar una descripción cualitativa de la correlación entre las propiedades magnéticas y de transporte observadas experimentalmente a bajas temperaturas. En particular, se intentó justificar el aumento de la conductividad eléctrica al aumentar la polarización del espín de las cargas móviles. En 1951, Clarence Zener [23] postuló su modelo de Doble Intercambio (DE), el cual proponía la existencia de cargas móviles en manganitas mediante la generación de estados polarizados en espín.

Zener formuló su modelo con base en las siguientes suposiciones:

1. El espín de cada portador es siempre paralelo al espín iónico local, esto quiere decir que en cada ion los electrones cumplen con la regla de Hund.
2. Los portadores no cambian su orientación de espín al moverse. Por lo tanto, solo pueden saltar de un ion a otro si los espines de ambos iones no son antiparalelos.
3. Cuando el salto está permitido, la energía del estado fundamental es más baja, debido a que los portadores pueden participar de las ligaduras.

La combinación de estos tres factores da como resultado una menor energía para la configuración ferromagnética.

El movimiento de los portadores en este modelo puede ser representado con la siguiente configuración:

$$\Psi_A: Mn_{1\uparrow}^{3+} O_{2\uparrow,3\downarrow} Mn^{4+} \rightarrow \Psi_B: Mn^{4+} O_{1\uparrow,3\downarrow} Mn_{2\uparrow}^{3+} \quad (1.2)$$

Estas configuraciones están conectadas por la matriz de doble intercambio, donde 1,2 y 3 etiquetan a los electrones pertenecientes al oxígeno entre iones Mn o a los electrones e_g de los iones Mn. En este proceso se producen simultáneamente dos movimientos electrónicos: el del electrón 2 moviéndose desde el oxígeno hacia el ion Mn de la derecha, y el del electrón 1 desde el ion Mn de la izquierda hacia el oxígeno. Debido a este movimiento simultáneo es que se debe el nombre de "doble intercambio", como se muestra en la figura 1.4:

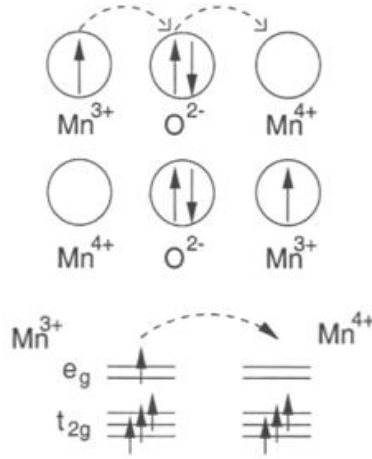


Figura 1.4. Mecanismo de doble intercambio del Mn.

En 1955, Anderson y Hasegawa [24] propusieron una manera alternativa de visualizar el mecanismo de doble intercambio. Según ellos, el salto del estado Ψ_A al Ψ_B se produce a través de un estado intermedio:

$$\Psi_{AB}: Mn_{1\uparrow}^{3+} O_{3\downarrow} Mn_{2\uparrow}^{3+} \quad (1.3)$$

También demostraron que en la aproximación de acoplamiento fuerte ($J_H \gg t_{ij}$) la probabilidad de salto efectiva entre los sitios de Mn, i y j , está dada por

$$t_{ij} = t_{ij}^0 * \cos\left(\frac{\theta_{ij}}{2}\right) \quad (1.4)$$

donde θ_{ij} es el ángulo relativo entre los espines vecinos (cabe destacar que se los trata como espines clásicos). De acuerdo a esta ecuación, la probabilidad de salto es máxima si $\theta = 0$, mientras que si $\theta = \pi$ (caso en el que existe un "fondo" antiferromagnético) el salto está prohibido.

El modelo de Zener permite dar una explicación sencilla e intuitiva del mecanismo de magnetorresistencia existente en manganitas en las cercanías de la temperatura de Curie, como se detalla a continuación.

La existencia de vacancias electrónicas (huecos), permite a los electrones e_g "saltar" de un ion Mn^{3+} a un Mn^{4+} , dependiendo la probabilidad de salto de la configuración relativa de los espines locales. De acuerdo a lo discutido, el estado ferromagnético se estabiliza al maximizar la energía cinética de los electrones de conducción ($\theta_{ij} = 0$). Cuando la temperatura se eleva a valores cercanos de la temperatura de ordenamiento ferromagnético (T_C), los espines del sistema comienzan a desordenarse por agitación térmica y, por lo tanto, la interacción efectiva de salto también disminuye (y la resistencia eléctrica aumenta). Si en esta situación se aplica un

campo magnético externo, este contribuirá a disminuir el desorden térmico, favoreciendo la alineación de los espines y produciendo un aumento en la interacción de salto de los electrones e_g , mejorando así la conductividad. Como los espines locales son relativamente fáciles de alinear por un campo externo, es esperable observar un valor considerable de MR en las cercanías de T_C , tal como se verifica experimentalmente en diversas manganitas.

1.1.3. Otros mecanismos de interacción en las manganitas

Si bien el mecanismo de doble intercambio fue un importante primer paso en el intento por comprender la física subyacente detrás de la magnetoresistencia colosal en manganitas, existen numerosos casos en los que el modelo falla. Por ejemplo, este modelo es incapaz de explicar el comportamiento semiconductor (o aislante) que presentan las manganitas a temperaturas por encima de T_C . Teorías más recientes dan cuenta de un escenario más complejo que el del mecanismo de doble intercambio, en el que cobra importancia el efecto Jahn-Teller que ocurre en los iones Mn^{3+} . Este efecto produce un importante acoplamiento electrón-fonón que persiste aun para densidades en las que existe un estado fundamental de tipo ferromagnético. De hecho, en el límite $x \rightarrow 0$ se ha demostrado la existencia de claras distorsiones estructurales en la estructura de las manganitas [25], lo que confirma la existencia de acoplamientos de tipo Jahn-Teller.

En este contexto es natural imaginar la existencia de pequeños polarones (definidos por Holstein en 1950 [26]) en la red. Un polarón se puede pensar como una cuasi partícula asociada a una distorsión local de la red cristalina (fonones localizados) alrededor de una carga. Si el portador polariza el momento magnético de los iones que están a su alrededor formando una pequeña región ferromagnética, se lo denomina polarón magnético. Se supone que estas pseudopartículas juegan un rol importante en las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas en temperaturas algo mayores que T_C .

Millis, Shraiman y Muller [27] propusieron que en la física de las manganitas cobra importancia el parámetro:

$$\lambda_{eff} = \frac{E_{JT}}{T_{eff}} \quad (1.5)$$

donde E_{JT} es la energía de atrapamiento estático de cada octaedro (relacionado al efecto

Jahn-Teller y a la interacción electrón-fonón) y t_{eff} es la probabilidad de salto efectivo (de acuerdo al modelo de DE). En este contexto, conjeturaron que cuando la temperatura es mayor a T_C , el parámetro λ_{eff} se hace mayor que un valor crítico, dando lugar a un comportamiento de tipo aislante o semiconductor, debido a la localización de los electrones e_g . Igualmente, cuando λ_{eff} se hace menor que ese valor crítico (para temperaturas menores que T_C) se induce el comportamiento metálico.

Finalmente, es bueno remarcar que no es posible conocer completamente la física de las manganitas mediante las interacciones descriptas anteriormente, esto es, mediante el mecanismo de doble intercambio y la interacción electrón-fonón (asociada al efecto Jahn-Teller y a la formación de polarones). Se ha sugerido que otras interacciones o excitaciones (tales como superintercambio antiferromagnético entre espines locales, interacciones coulombianas y de intercambio entre los electrones e_g , etc.) también compiten con el DE, produciéndose así los complejos diagramas de fases propios de las manganitas.

1.2. El sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

El componente activo y central de las heteroestructuras estudiadas en esta tesis es el LSMO. Su relevancia radica en que es un sistema modelo para la física de los materiales fuertemente correlacionados; el LSMO, grupo espacial $Pnma$, es un óxido de perovskita con una física propia sumamente rica, que se ha consolidado como un pilar en el campo emergente de la espintrónica.

El LSMO es el sistema de DE más canónico, debido a que presenta un ancho de banda electrónico "grande", por lo que las interacciones electrón-fonón y coulombianas entre electrones son débiles.

La temperatura de Curie (T_C) de este sistema en función del dopado con huecos es relativamente alta (arriba de 300K), lo que incrementa las posibilidades de su uso en aplicaciones prácticas.

En la figura 1.5 se muestran curvas de resistencia en función de la temperatura en monocristales de LSMO, obtenidas por Urushibara *et al.* [28], para distintos contenidos x de Sr. Las temperaturas de ordenamiento ferromagnético se indican con flechas.

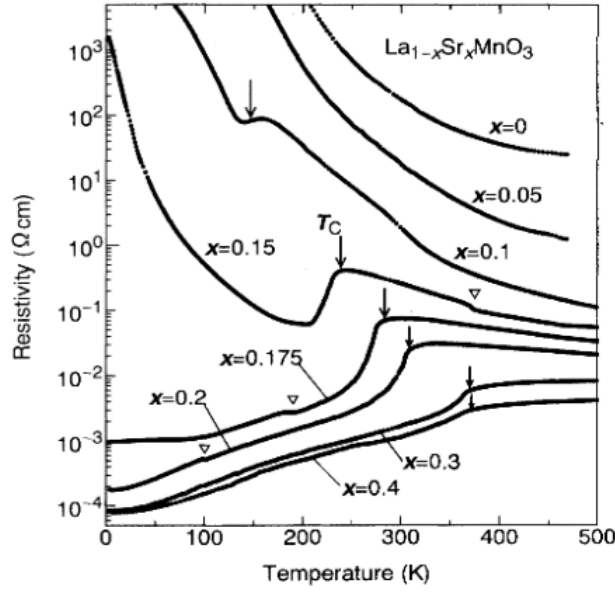


Figura 1.5. Resistividad en función de la temperatura para muestras monocristalinas de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Sobre la base de estas mediciones y las de Fujishiro *et al.* [29], Tokura *et al.* [30] determinaron el diagrama de fases electrónico que se muestra en la figura 1.6.

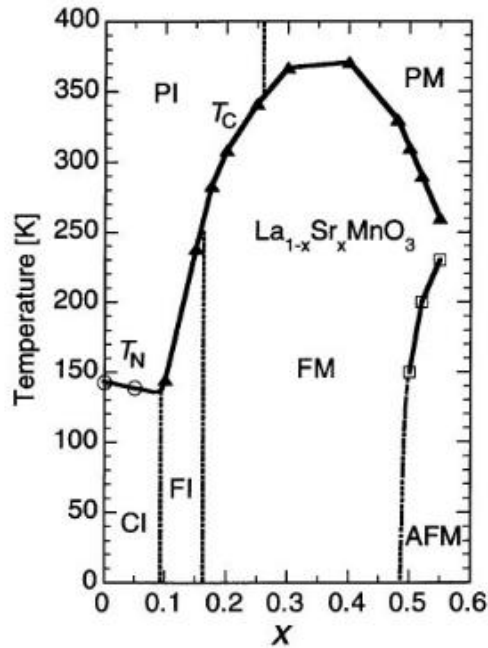


Figura 1.6. Diagrama de fases del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. M = Metálico, I = Aislante, PM = Paramagnético, FM = Ferromagnético, AFM = Antiferromagnético, C = Espines oblicuos¹.

Como se puede observar en las Figuras 1.5 y 1.6, el fenómeno principal es la existencia de una transición metal-aislante. En el LSMO óptimamente dopado ($x \approx 0,3$), esta temperatura de transición es cercana a la temperatura de Curie (T_C), lo cual permite explicar el cambio de régimen paramagnético aislante a régimen ferromagnético metálico

¹ Sistema antiferromagnético con una débil componente ferromagnética.

[29]. Esta correlación directa entre transporte y magnetismo es la manifestación canónica del mecanismo de Doble Intercambio.

El compuesto LaMnO_3 , correspondiente a $x = 0$, presenta una transición antiferromagnética a 120K. La red de espines forma una estructura de capas en la cual los planos ab ferromagnéticos se acoplan con débil componente FM a lo largo del eje c [29].

Cuando se substituye parcialmente el La por Sr, se produce el dopado del sistema con huecos y los espines se inclinan hacia la dirección del eje c . A medida que crece el dopado con huecos, la inclinación de espines continúa hacia una red ferromagnética. Para concentraciones x superiores a 0,10 se tiene una fase ferromagnética. Debido a la sustitución del La por iones más grandes (Sr), el factor de tolerancia aumenta y produce una transición de estructura ortorrómbica a romboédrica a partir de $x \sim 0,15$. La fase ferromagnética aislante (FI) aparece en una región estrecha ($x = 0,10 - 0,17$) en la cual los portadores están localizados, pero aún puede mediar la interacción ferromagnética entre sitios vecinos.

Del diagrama de fases observamos que para concentraciones tales como $x = 0,4$ el sistema presenta un comportamiento de tipo metálico (definido como $\frac{d\rho}{dT} > 0$) aún por encima de la temperatura de ordenamiento ferromagnético T_C . A densidades por encima de $x = 0,5$ el sistema se estabiliza en un estado metálico antiferromagnético. Para concentraciones por debajo de $x = 0,3$ y temperaturas mayores a T_C , el material se vuelve aislante (o semiconductor), produciéndose una transición $\text{FM} \rightarrow \text{PI}$ al aumentar la temperatura.

Los estudios realizados por Tokura *et al.* [31] mostraron que la MR se hace máxima para composiciones cercanas a $x = 0,17$, o sea, en la región de transición entre el comportamiento metálico y aislante a bajas temperaturas. En la figura 1.7 se muestra dicho efecto magnetoresistivo.

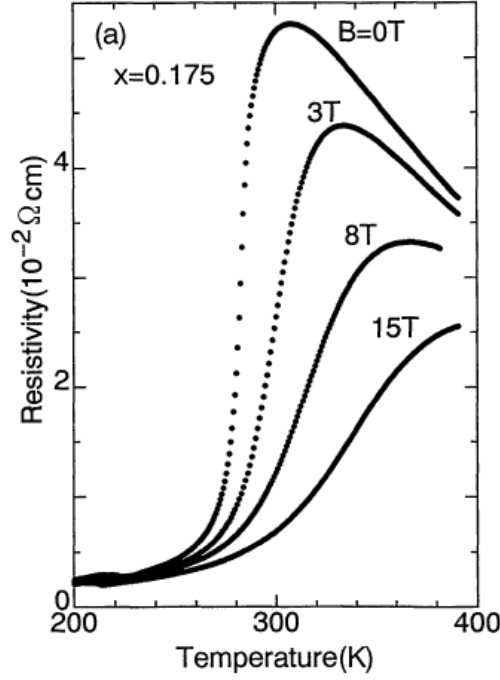


Figura 1.7. Magnetorresistencia de muestras de $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$.

La MR puede ser correlacionada con el cuadrado de la magnetización, M^2 , en la zona de baja magnetización. En la figura 1.8 se muestran los valores de MR determinados como $-\frac{\rho(H)-\rho(0)}{\rho(0)}$, medidos apenas por arriba de T_C y graficados en función de $\left(\frac{M}{M_S}\right)^2$ para $x = 0,175$; $x = 0,3$ y $x = 0,4$ [32].

La dependencia de la MR con la magnetización puede ser expresada por la función:

$$-\frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = C \left(\frac{M}{M_S}\right)^2 \quad (1.6)$$

para la zona de magnetización relativamente baja ($M < 0,3 M_S$). De la figura 1.8 vemos que la constante C depende del nivel de dopado x ; llega a 4 cerca de la transición metal aislante ($x = 0,175$) y decrece con x hasta 1 si $x = 0,4$.

Esta constante mide el acoplamiento efectivo entre los electrones de conducción e_g y los espines locales t_{2g} . Según el modelo de doble intercambio el acoplamiento está dominado por $\frac{J_H}{W}$ y por x , donde W es el ancho de la banda de conducción e_g . De acuerdo a la teoría de campo medio del modelo de DE, C puede tomar el valor 4 en el caso de acoplamiento fuerte y ser 1 en el límite de acoplamiento débil.

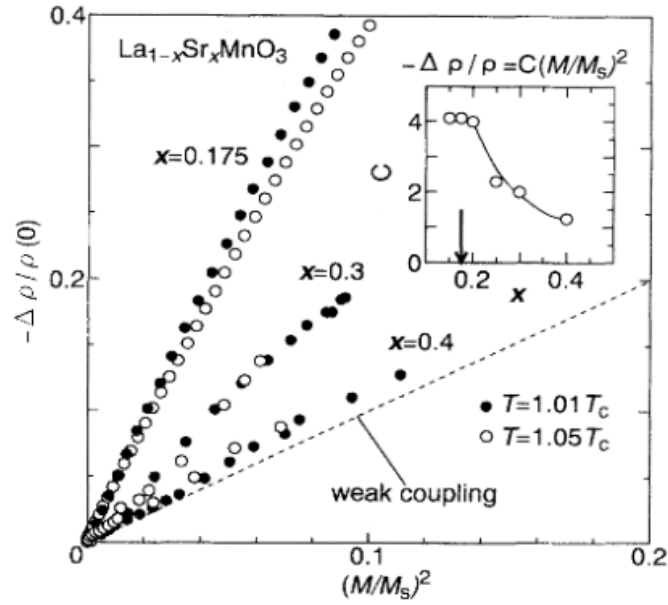


Figura 1.8. Magnetorresistencia determinada como $-\Delta\rho/\rho(0)$ como función de $(M/M_s)^2$ para monocristales de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. La línea de trazos representa la curva teórica obtenida en el límite de acoplamiento débil en el modelo de doble intercambio. En el gráfico inserto se muestra la dependencia de C , definida en la parte superior del mismo, con x para $T = 1,01T_c$.

1.3. El Sistema SrTiO_3

Junto con las manganitas, el STO es el segundo componente fundamental de las heteroestructuras estudiadas en esta tesis. Su relevancia no se limita a su rol como sustrato pasivo; el STO es un óxido de perovskita con una física propia muy rica, que ha demostrado ser un pilar en el campo emergente de la "electrónica de óxidos".

1.3.1. Relevancia en la electrónica de óxidos y heterointerfaces

El STO se ha posicionado como un candidato natural para reemplazar al silicio en futuras tecnologías de semiconductores [3] [33]. Su principal ventaja radica en su compatibilidad estructural, que permite el crecimiento epitaxial de una vasta gama de otros óxidos complejos sobre su superficie [3] [34]. Sin embargo, sus propiedades intrínsecas son igualmente atractivas. Por un lado, su conductividad puede ser sintonizada mediante la generación de vacancias de oxígeno (V_O) [35] [36], lo cual incrementa el número de portadores móviles (electrones). Por otro, esta presencia de defectos da lugar a fenómenos como la fotoconductividad persistente, incluso a temperatura ambiente [37].

Un fenómeno que potenció el interés en el STO fue el descubrimiento de un gas de electrones bidimensional (2DEG) de alta movilidad en la interfaz entre el STO y otro aislante, el LaAlO_3 [38]. Este descubrimiento demostró que las interfaces de STO pueden

albergar estados electrónicos emergentes, abriendo la puerta al desarrollo de nuevos tipos de transistores y dispositivos de almacenamiento.

1.3.2. Estructura cristalina y transición de fase

El STO es a menudo considerado un sistema modelo para los óxidos de metales de transición debido a su estructura cristalina relativamente simple. A temperatura ambiente, el STO cristaliza en una estructura de perovskita cúbica simple (O_h^1), con un parámetro de red $a_0 = 3,905 \text{ \AA}$. Como se observa en la figura 1.9, la celda unitaria presenta iones Sr^{2+} en los vértices, un ion Ti^{4+} en el centro del cuerpo, e iones O^{2-} en el centro de las caras, formando los característicos octaedros TiO_6 [39].

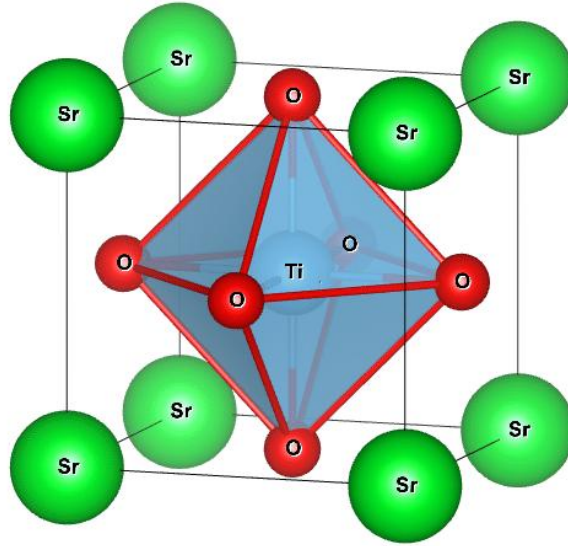


Figura 1.9. Estructura cristalina del STO.

Una de las características más importantes del STO es que sufre una transición de fase estructural de segundo orden a una temperatura $T \approx 105 \text{ K}$. Por debajo de esta temperatura, la estructura cúbica, grupo espacial $Pm-3m$, se distorsiona hacia una fase tetragonal, grupo espacial $I4/mcm$, ($O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{18}$) [11] [12]. Esta transición no involucra un cambio de volumen significativo, sino que se caracteriza por una rotación o inclinación (anti-ferrodistorsiva) de los octaedros TiO_6 adyacentes en direcciones opuestas, a lo largo de uno de los ejes cristalinos. Esta distorsión, aunque sutil (con $\frac{c}{a} = 1,00056$) [40], tiene consecuencias profundas en la estructura de bandas electrónicas, como se discutirá a continuación.

1.3.3. Estructura electrónica y *band gap*

El STO es un aislante de banda ancha. Experimentalmente, se ha determinado que posee un *band gap* (brecha de energía) indirecto de $\sim 3,2$ eV y uno directo de $\sim 3,7$ eV [41]. La naturaleza indirecta del *gap* fundamental implica que la transición electrónica de menor energía (del máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción) requiere la asistencia de un fonón para conservar el momento [10].

Los cálculos de estructura de bandas (figura 1.10a) han establecido que la banda de valencia (BV) está compuesta principalmente por orbitales *O-2p*, con su máximo ubicado en el punto R de la zona de Brillouin (ZB). Por su parte, la banda de conducción (BC) está formada predominantemente por orbitales *Ti-3d*, con su mínimo en el punto Γ (el centro de la ZB). La diferencia de momento entre R y Γ es lo que define al *gap* como indirecto. Los orbitales *Sr-5s* contribuyen a las bandas de conducción con energías mayores. Las cargas netas de los iones de Ti y O difieren de la carga iónica de las perovskita ABO_3 : B^{4+} y O^{2-} . Esto se debe a un gran solapamiento de los orbitales *Ti-3d* y *O-2p*, dando lugar a un enlace covalente parcial *Ti-O*. Por otra parte, los iones de Sr permanecen con carga $+2e$ aproximadamente, ya que no hay prácticamente enlace entre los átomos de O y Sr. [42] [43].

La transición de fase estructural a 105 K afecta directamente esta configuración. Al pasar a la fase tetragonal, la celda unitaria se duplica, lo que provoca un "plegamiento" (*folding*) de la zona de Brillouin. Como resultado (figura 1.10b), el punto R de la fase cúbica se "pliega" sobre el punto Γ de la fase tetragonal [44]. En teoría, esto podría hacer que la transición indirecta se vuelva ópticamente directa a bajas temperaturas.

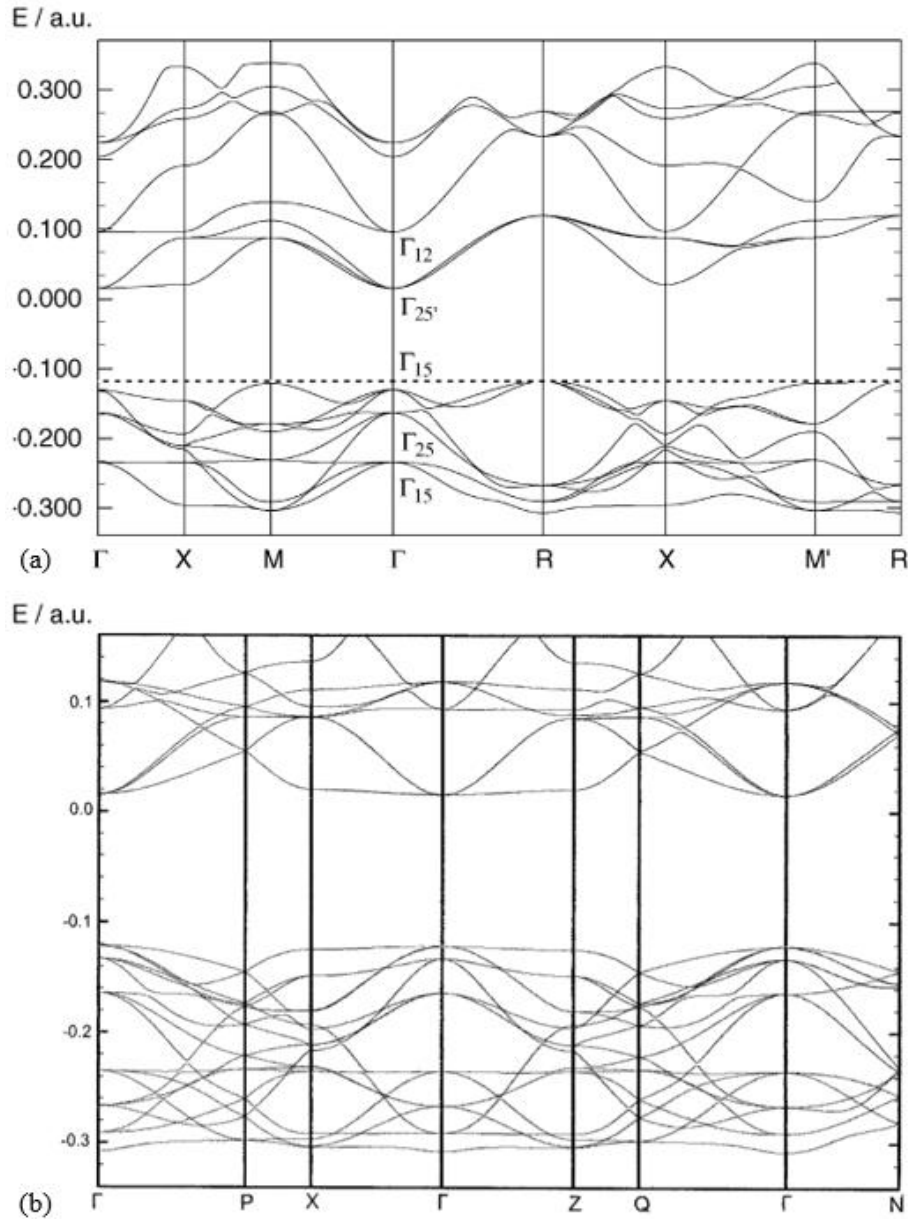


Figura 1.10. Bandas de energía del STO. (a) Fase cúbica (tomada de [42]). (b) Fase tetragonal (tomada de [44]).

1.3.4. Vacancias de oxígeno y Fotoconductividad Persistente

Las propiedades electrónicas y ópticas del STO son extremadamente sensibles a los defectos puntuales, en particular a las vacancias de oxígeno [45] [46]. Estos defectos se generan con relativa facilidad, por ejemplo, mediante tratamientos térmicos en vacío [36]. Las vacancias actúan como donores de electrones, introduciendo niveles de energía profundos dentro del *band gap*.

Estos estados de defecto son fundamentales para comprender la fotoconductividad en el STO. Se ha demostrado que el fenómeno de fotoconductividad persistente (PPC) es altamente sensible a la presencia de estas vacancias [37]. Además, las V_O no se

distribuyen de manera homogénea en el cristal, sino que tienden a acumularse cerca de la superficie [47] [48] [45]. Esta acumulación de defectos y carga en la superficie induce una curvatura de las bandas de energía (*band-bending*), un efecto crucial en la física de las heteroestructuras basadas en STO [49].

1.4. Películas delgadas de manganitas.

Las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de las películas delgadas suelen diferenciarse de las características del material masivo (o "bulk").

Estas modificaciones dependen del sustrato sobre el que son crecidos las películas y de la epitaxialidad, orientación y espesor de éstas. Estos parámetros determinan las tensiones (o "stress") a las que está sometido el material en la película delgada, las que provocan modificaciones estructurales del mismo.

Las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas son particularmente sensibles a estas pequeñas distorsiones estructurales, lo que explica las notables diferencias en las propiedades de magnetotransporte observadas a menudo en muestras masivas y delgadas de manganitas con idéntica composición.

1.5. Fotoconductividad

La fotoconductividad constituye un fenómeno en el cual la conductividad eléctrica de un material varía como consecuencia de la generación de portadores de carga inducida por la absorción de fotones. Este proceso se fundamenta en los mecanismos teóricos desarrollados clásicamente por Bube en 1960 [50], quien estableció las relaciones entre la densidad de portadores y la respuesta conductiva bajo iluminación.

Los materiales fotoconductores actúan como transductores, convirtiendo la radiación electromagnética (ya sea luz visible, infrarroja, ultravioleta o incluso radiación gamma) en una corriente eléctrica medible. El espectro resultante es directamente proporcional al número de fotones absorbidos por la muestra en cada longitud de onda. Este análisis espectral permite determinar cómo varía la conductividad en función de la energía incidente, proporcionando información crucial sobre el coeficiente de absorción del material.

Cuando un fotón es absorbido por un semiconductor, su energía puede excitar un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Este proceso incrementa la densidad de portadores libres (electrones y huecos), lo que se traduce en un

aumento de la conductividad del material [51]. La conductividad eléctrica en oscuridad (σ_0) de un semiconductor está determinada por las concentraciones de portadores intrínsecos o dopantes, y se expresa como:

$$\sigma_0 = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.7)$$

donde e es la carga del electrón, n y p son las concentraciones de electrones y huecos libres, y μ_n y μ_p son sus respectivas movilidades.

Tras la absorción de luz, la fotoconductividad ($\Delta\sigma$) en un material homogéneo se define como el cambio en la conductividad causado por el exceso de portadores (Δn y Δp) generados:

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (1.8)$$

donde Δn y Δp son las concentraciones en exceso de electrones y huecos, respectivamente.

Un material es fotoconductor si la exposición a radiación electromagnética provoca un aumento medible de su conductividad eléctrica. Este efecto se produce cuando los fotones incidentes poseen energía suficiente para excitar electrones desde la banda de valencia a la de conducción (o desde niveles de impureza), generando portadores libres que, antes de recombinarse, contribuyen al transporte de carga.

La Espectroscopía de Fotoconductividad (SPC) es una técnica fundamental en la caracterización de semiconductores y materiales fotovoltaicos [52]. Al medir detalladamente los cambios en la conductividad eléctrica de una muestra irradiada con luz de distintas longitudes de onda, la SPC facilita la obtención de información sobre la estructura electrónica, los defectos y los procesos de recombinación del material.

La radiación absorbida en esta región del espectro provoca transiciones electrónicas entre la BV y BC. Por ello, la técnica es ampliamente utilizada para determinar la energía de *band gap* (E_g) del material.

Para la determinación del E_g , se emplea frecuentemente la relación de Tauc [53]. Esta relación se deriva bajo la suposición de que los bordes de las bandas de conducción y de valencia son parabólicos, y se expresa de la siguiente forma:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (1.9)$$

donde α es el coeficiente de absorción, B es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, y n es un exponente que depende del tipo de transición electrónica.

En la espectroscopía de fotoconductividad (SPC), la fotoconductividad (PC) se origina por los portadores generados por la absorción de fotones. Por lo tanto, a menudo

se asume una proporcionalidad directa entre la fotoconductividad y el coeficiente de absorción ($PC \propto \alpha$) en la región del borde de absorción [52].

Bajo esta suposición, la relación de Tauc puede adaptarse para analizar directamente los datos de fotoconductividad. Al reordenar la ecuación para la forma gráfica que se utiliza para la extrapolación, obtenemos:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} \propto (h\nu - E_g) \quad (1.10)$$

Sustituyendo α por PC y asumiendo que el término $h\nu$ varía lentamente cerca del *gap* en comparación con el término $(h\nu - E_g)$, la relación se simplifica a:

$$(PC)^{\frac{1}{n}} \propto (h\nu - E_g) \quad (1.11)$$

Esto proporciona un método gráfico directo para hallar el *band gap* a partir de los datos de PC:

- Para un *gap* directo ($n = \frac{1}{2}$): Se grafica $(PC)^{\frac{1}{1/2}}$ (es decir, $(PC)^2$) en función de la energía.

- Para un *gap* indirecto ($n = 2$): Se grafica $(PC)^{\frac{1}{2}}$ en función de la energía.

En ambos casos, al extrapolar la porción lineal de la curva hasta que intercepte el eje de las abscisas (donde $PC = 0$), dicha intersección corresponde al valor de la energía del *band gap*. Algebraicamente, este punto de intersección con el eje x es equivalente a calcular el valor de E_g a partir de los parámetros de la recta de ajuste ($y = mx + b$). Dado que la intersección con el eje x se define por $0 = m \cdot E_g + b$, el *band gap* se puede obtener directamente como

$$E_g = -\frac{b}{m} \quad (1.12)$$

donde m es la pendiente y b es la ordenada al origen.

1.6. Magnetorresistencia

La investigación sobre la magnetorresistencia (MR) se inició en 1856 con William Thomson [54], quien descubrió el efecto de magnetorresistencia anisotrópica (AMR). Al experimentar con metales ferromagnéticos como el hierro y el níquel, Thomson observó que la resistencia eléctrica variaba en función del ángulo entre la dirección de la corriente y la magnetización interna; la resistencia era máxima cuando coincidían y mínima cuando eran perpendiculares.

El fenómeno físico de la magnetorresistencia se define como el cambio en la resistencia eléctrica de un material como consecuencia de la aplicación de un campo magnético externo [55]. La presencia de un campo magnético externo induce una fuerza de Lorentz sobre los portadores de carga en movimiento. Esta fuerza, perpendicular tanto a la dirección de la corriente como al campo, provoca la desviación de la trayectoria de los portadores (el efecto Hall). Al desviarse, los portadores describen trayectorias curvas, modificando así la distancia media recorrida entre colisiones e incrementando la resistencia del material.

Este cambio de resistencia debido al campo magnético se calcula mediante la siguiente expresión:

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad (1.13)$$

donde R_0 es la resistencia sin campo magnético y R_H es la resistencia con campo magnético. Para fines prácticos, la magnetorresistencia se expresa en términos porcentuales.²

² Fenómenos posteriores, como la Magnetorresistencia Gigante (GMR) descubierta en 1988, demostraron que este cambio puede ser de magnitud mucho mayor en sistemas multicapa, lo que revolucionó la tecnología de almacenamiento de datos [67].

2. Capítulo 2: Materiales y Métodos

En este capítulo se habla de las técnicas experimentales utilizadas en el marco de esta tesis. Se describe la técnica de crecimiento de películas delgadas mediante deposición de láser pulsado, además de la caracterización de películas delgadas por diversos métodos, como difracción de rayos X, microscopio electrónico de barrido, mediciones de transporte eléctrico, entre otros.

2.1. Técnica de depósito por láser pulsado (PLD)

La deposición por láser pulsado (PLD) es una técnica utilizada para el crecimiento de películas delgadas de un determinado material que se busca depositar sobre un sustrato. Es, además, una de las técnicas más apropiadas para lograr el crecimiento de multicapas delgadas. Esta técnica consiste en enfocar un haz de un láser a través de un sistema de lentes y espejos de forma que impacte en un blanco de cierto material dentro de una cámara de vacío. El haz vaporiza el blanco, creando una columna de plasma llamada pluma. La misma se condensa sobre un sustrato, formando una película delgada. Las propiedades de estas películas dependen fuertemente de las características del sistema y pueden ser controladas regulando los parámetros del proceso [56] [57] [58] [59].

Para lograr depósitos de buena calidad se requiere de un haz energéticamente homogéneo, lo que evita la producción de películas no estequiométricas. Además, para conseguir una película homogénea y monofásica, es necesario que el haz del láser impacte en diferentes zonas del blanco durante el depósito así se minimiza el deterioro de la superficie del blanco.

El proceso de fabricación de películas delgadas está compuesto de tres etapas: Ablación, Pluma y Crecimiento.

2.1.1. Ablación

Consiste en el proceso de remoción de material de la superficie de un blanco cuando es irradiada con un láser de una cierta irradiancia. Cuando el material interactúa con el láser, es vaporizado, rompiendo los enlaces de las estructuras que ligan a los átomos, los cuales se excitan e ionizan formando un plasma y provocando la emisión de luz. Por otro lado, el incremento de la temperatura produce un aumento de presión,

generando una diferencia de presiones entre la zona del plasma y la atmósfera que lo rodea.

La longitud de onda utilizada del láser debe ser absorbida eficientemente por el blanco. Una buena absorción permite una ablación eficiente con menor energía. La fluencia del láser se define como la energía entregada por pulso por unidad de área. Ajustando la fluencia, se controla la cantidad de material ablacionado, y esto se logra al modificar la potencia del láser o el tamaño del área de impacto. La energía del láser debe ser ajustada de forma precavida antes de realizar un depósito con tal de lograr un equilibrio y así obtener una película delgada óptima.

Cuando la fluencia del láser ϕ (energía por unidad de área) es mayor que cierta fluencia umbral ϕ_u , se observa una ablación superficial significativa característica de materiales irradiados con pulsos de láser breves de gran intensidad. En cambio, con fluencias de láser $\phi < \phi_u$, se pueden observar cambios en la morfología y microestructura superficial, como la generación de defectos y la disminución de la concentración de uno o más componentes del material (figura 2.1).

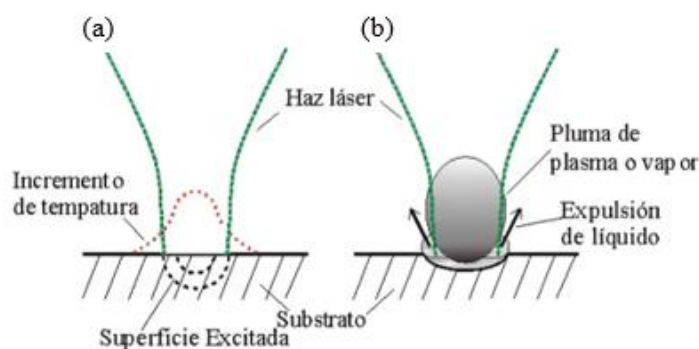


Figura 2.1. Se muestran los dos regímenes para las interacciones láser - material. (a) Tratamiento térmico superficial con intensidad (fluencia) de luz láser por debajo del umbral de ablación, $\phi < \phi_u$. (b) Régimen para fluencias $\phi > \phi_u$, se caracteriza por expulsión de fase líquida, vaporización y formación de plasma.

2.1.2. Pluma

La pluma está constituida por iones, átomos neutrones, electrones y pequeñas gotas de material fundido, en dirección perpendicular a la superficie del blanco.

Se expande de forma adiabática en tres dimensiones. Si esta expansión se desarrolla en el vacío, la forma y la velocidad de la pluma alcanzarán valores constantes de forma asintótica. En el caso de haber un gas presente en la cámara de vacío, la presión inicial de la pluma hará que su ensanchamiento posea un comportamiento igual al que tendría si estuviera expandiéndose en vacío.

La presión a la que se encuentra la cámara también interviene en la propagación de la pluma. A presiones bajas, el pulso láser tiene menos moléculas de gas disponibles con las cuales interactuar por lo cual el plasma tiende a ser más estrecho. A presiones más altas, en cambio, la energía del láser es absorbida por una cantidad mayor de moléculas de gas, generando un plasma de mayor tamaño y más difuso. Este fenómeno puede deberse al hecho de que el camino libre medio de las partículas es más largo a bajas presiones, resultando en columnas de plasma más delgadas, mientras que para presiones más altas el camino libre medio es más corto, provocando una columna de plasma más ancha, lo cual se ilustra en la figura 2.2. La densidad del plasma, además del número de partículas que llegan al sustrato, también se ven afectados por la presión, lo que puede alterar las propiedades de las películas delgadas depositadas. Debido a esto, controlar la presión durante el proceso de deposición es crucial para obtener películas delgadas de alta calidad.

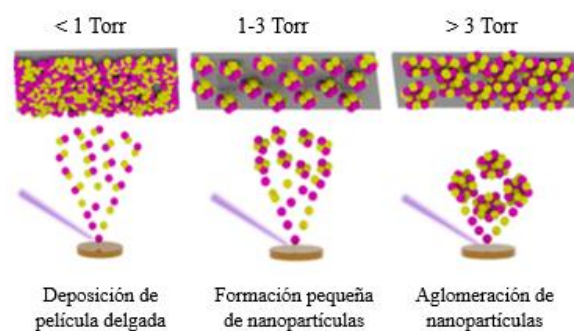


Figura 2.2. Esquema de la pluma dinámica generada por el láser y de la evolución de la formación de la nanopartícula como función de la presión de fondo.

2.1.3. Crecimiento

Existen diversos mecanismos de crecimiento de películas con orientación preferencial sobre sustratos monocristalinos, siendo el crecimiento epitaxial el más común de ellos. En él se produce un crecimiento orientado, que en ocasiones es monocristalino, de un material sobre otro si existen ciertos planos y direcciones paralelas llamadas orientaciones preferenciales.

El crecimiento epitaxial puede ser clasificado en [60]:

- **Isoepitaxis:** crecimiento orientado o monocristalino de un material sobre un sustrato del mismo material.
- **Heteroepitaxis:** crecimiento orientado o monocristalino de un material sobre un sustrato de material diferente.

- **Rheotaxis:** crecimiento orientado o monocristalino de un material sobre una superficie líquida de material diferente.

Para que el crecimiento epitaxial sea posible, Royer [61] propuso que debe existir un pequeño desajuste entre las estructuras cristalinas de la película y el sustrato en el que esta se deposita. Este desajuste puede expresarse como:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{(a_{pel} - a_{sus})}{a_{sus}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

donde a_{pel} y a_{sus} son los parámetros de red de la película y del sustrato respectivamente.

En este crecimiento, un plano cristalino del material que se deposita crece de forma paralela al plano expuesto del sustrato. Debido a ello, la orientación del crecimiento preferencial estará determinada por el ajuste de simetrías en la interfase película-sustrato. Aun así, en muchos casos la orientación que se observa no corresponde al mejor ajuste geométrico entre los parámetros de red.

Para obtener un crecimiento epitaxial es necesario controlar los parámetros del depósito, al igual que los parámetros del sustrato. Los parámetros de depósito dependen de la técnica usada, mientras que los del sustrato no. Se debe tener en cuenta lo siguiente:

- **Naturaleza del sustrato:** en la mayoría de los casos es necesario utilizar sustratos monocristalinos. Para crecer un determinado material, el sustrato elegido deberá ser compatible con la estructura cristalina del material, tener una baja reactividad a la temperatura de trabajo y además poseer una compatibilidad entre su coeficiente de expansión térmica y el del material, lo que garantiza una buena adherencia de la película.
- **Temperatura del sustrato:** existe una temperatura umbral específica para cada combinación película-sustrato por debajo de la cual no se produce el crecimiento epitaxial. Ésta depende de la preparación de la superficie del sustrato, de la tasa de depósito y de la contaminación superficial que pueda existir. Por otro lado, el incremento excesivo de la temperatura de depósito puede provocar interdifusión entre el material que forma el film y el sustrato, lo que determina un límite superior a la temperatura de depósito.

2.1.4. Componentes del sistema

El equipo PLD utilizado se muestra en la figura 2.3. El mismo se encuentra en el Laboratorio de Física del Sólido de la Universidad Nacional de Tucumán. Los principales componentes del sistema son:

- **Láser:** El láser de Nd:YAG es un sistema de estado sólido. Los iones de Nd^{3+} sirven como medio activo y están presentes como impurezas en un granate de aluminio e itrio, YAG (yttrium aluminium garnet). Dichos iones son excitados ópticamente a sus estados superiores mediante lámparas (flash lamps). La utilización de dos varillas YAG, en una configuración de oscilador/amplificador, permite la obtención de altas energías. La emisión principal de este tipo de láser ocurre en 1064 nm, lejos del rango de trabajo de la técnica de PLD. El uso de cristales no lineales hace que la salida de 1064 nm pueda ser duplicada en frecuencia dando una salida de 532 nm, reducida al 50% de la potencia inicial. Para producir luz en UV, los 532 nm se mezclan con la luz residual de 1064 nm o se duplican en frecuencia otra vez. Como resultado se obtienen 355 nm y 266 nm con eficiencias, relativas a la fundamental, de alrededor del 20% y 15% respectivamente.

- **Sistema óptico:** Para focalizar el láser se utiliza una lente convergente doble menisco (convexa - cóncava) de cuarzo, con una distancia focal de 90 cm. Variando su posición se puede ajustar la densidad de energía y tamaño del spot del láser. Luego de atravesar la lente, el haz se refleja sobre un espejo con capa dieléctrica para dirigirlo hacia el interior de la cámara de depósito. Este se encuentra montado sobre un sistema móvil que permite al haz láser barrer la superficie del blanco. El láser ingresa a la cámara por una ventana de cuarzo.

- **Cámara de PLD:** La cámara es uno de los componentes más críticos en un sistema PLD. Además de los puertos requeridos en todas las cámaras de vacío (puerto para bomba, entrada de gases, medición de presión y ventana de observación), debe tener puertos para los blancos, substratos y ventanas de ingreso del haz y de observación de la alineación. Está construida en acero inoxidable y es conveniente la geometría esférica para que el calor se distribuya uniformemente sobre la superficie, minimizando la necesidad de enfriamiento externo. Posee varias ventanas y tapas de acceso, tanto fijas como móviles. Las ventanas fijas se utilizan para la entrada del haz del láser y para poder observar dentro de la cámara. Las móviles se encuentran enfrentadas; en una de ellas se

halla montado un sistema de multiblancos giratorios y en la otra el horno, en el que se coloca el sustrato. Mediante dos válvulas se ingresan los gases dentro de la cámara.

- **Sistema de Calefacción:** Para realizar depósitos a altas temperaturas, se dispone de un horno circular que consiste en un calefactor de alambre modelo THERMOCOAX SEI 20/100 de Philips, enrollado sobre un cilindro de acero inoxidable. El control de la temperatura se realiza por medio de una termocupla de Cr-Al en contacto con el sustrato. El horno puede desplazarse y girar ya que el sustrato debe enfrentar al blanco para que el depósito sea óptimo.

- **Sistema de Vacío:** El equipo de vacío que se utiliza consiste en una bomba mecánica convencional conectada a través de una bomba turbomolecular a la cámara de depósito.

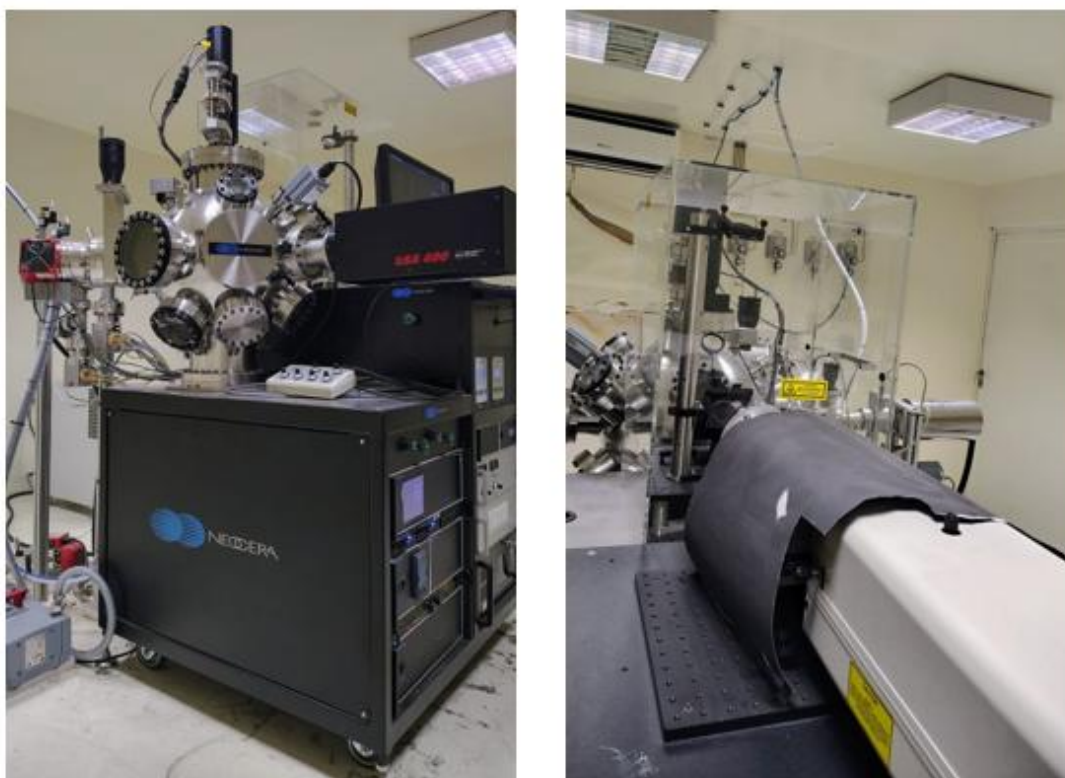


Figura 2.3. Equipo PLD utilizado para el crecimiento, perteneciente al LaFiSo.

2.1.5. Fabricación de películas ultradelgadas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

Se fabricaron dos muestras, A1 y A2, en las cuales se realizaron depósitos de películas ultradelgadas de LSMO crecidas sobre sustratos monocristalinos de STO orientados en dirección (001), con dimensiones $0,5 \times 2,5 \times 5 \text{ mm}^3$. La capa de LSMO fue depositada mediante PLD, utilizando un láser Nd:YAG operando a una longitud de onda de 266 nm, con una duración del pulso de 10 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz.

La deposición se realizó sobre las dos muestras a una temperatura del sustrato de 700 °C, bajo una presión de oxígeno de 150 mTorr, con una fluencia láser de 1,79 J/cm² y un total de 2500 pulsos. Finalizada la deposición, las muestras fueron enfriadas en una atmósfera de oxígeno a 95 Torr. Finalmente, la muestra A2 fue sometida a un segundo tratamiento térmico, manteniendo la misma temperatura del sustrato (700 °C) y una presión de oxígeno de 1 mTorr durante una hora. El enfriamiento posterior se realizó bajo una presión de 2 Torr de O₂.

2.2. Caracterización por difracción de Rayos X

Los rayos X son fotones que poseen energías alrededor de 125 eV – 125 keV, lo que implica longitudes de onda de entre $\lambda \approx 0,01 - 10 \text{ nm}$. Cuando éstos inciden sobre un material, pueden ser dispersados elástica o inelásticamente por los electrones presentes en el material, siendo estas dispersiones las que se utilizan para el análisis del material.

La difracción de rayos X de materiales cristalinos está regida por dos principios fundamentales: el primero es la dispersión elástica, que se produce cuando la energía de los fotones incidentes y reflejados es la misma, y permite tratar los planos cristalinos como espejos que reflejan los rayos X en direcciones específicas; el segundo considera que la longitud de onda de los rayos X es del orden del espaciamiento interatómico en los cristales, permitiendo que ocurra interferencia al interactuar con la red cristalina. Los planos cristalinos actúan como una red de difracción para el haz de rayos X, dispersándolo de manera coherente y dando lugar a la formación de patrones de difracción característicos. Para que se produzca interferencia constructiva entre las ondas dispersadas, se deben cumplir las siguientes condiciones:

1. El ángulo de incidencia debe ser igual al ángulo de reflexión.
2. La diferencia en la longitud de recorrido entre haces reflejados debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda del haz.

Estas condiciones pueden resumirse en la ley de Bragg [62]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.2)$$

donde θ es el ángulo de incidencia respecto al plano, d es la distancia entre planos cristalinos cuyo subíndice hkl se refiere a los índices de Miller del plano cristalino correspondiente, λ es la longitud de onda de los rayos X y n es un número entero que representa el orden del máximo difracción.

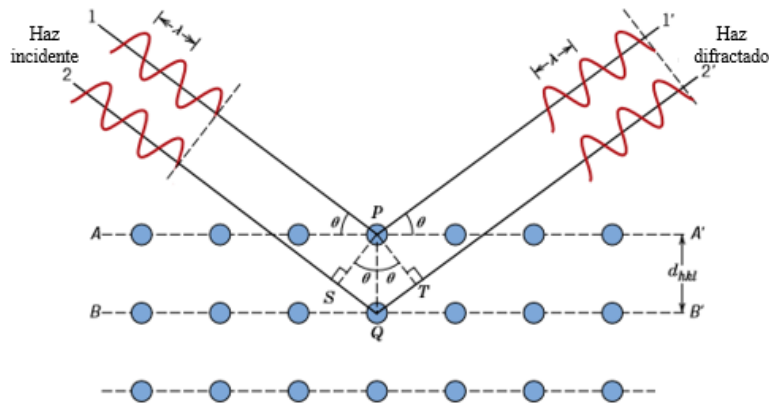


Figura 2.4. Ley de Bragg para la Difracción de Rayos X.

Un difractómetro de rayos X (esquemático en la figura 2.5) consta de los siguientes elementos principales:

- **Fuente:** los rayos X se producen en un tubo de rayos catódicos al calentar un filamento el cual produce electrones. Al ser emitidos, son acelerados hasta cierta energía, y chocan con un ánodo hecho de un metal de gran pureza específico. Esta energía debe ser lo suficientemente alta para que los electrones puedan ionizar los átomos del ánodo, los cuales luego se desexcitan emitiendo radiación X característica. Esta radiación depende del material del blanco y de los niveles de energía del electrón. La radiación característica más fuerte corresponde a las líneas espectrales K, siendo K_α y K_β las más intensas.
- **Detector:** es utilizado para convertir los rayos X difractados en una señal eléctrica medible. La señal del detector mide las cuentas por segundo (cps), que representan la cantidad de eventos de interacción de rayos X con el detector que ocurren en un segundo. A menudo se definen en base a su dimensión, existiendo detectores puntuales (0D), detectores lineales (1D) o detectores de área (2D).
- **Óptica incidente y reflectante:** la mayor parte del acondicionamiento del haz de rayos X se realiza mediante el uso de "ópticas de sombra", consistentes de una serie de rendijas y placas paralelas. Estas ópticas permiten definir la forma, el tamaño y la divergencia del haz de rayos X de manera precisa, asegurando una interacción óptima con la muestra y una detección eficiente de los rayos X difractados.
- **Goniómetro:** establece los ángulos entre la fuente, el detector y la superficie de la muestra. Un difractómetro debe ser capaz de variar el ángulo entre la fuente y la superficie de la muestra en una cantidad θ , y el ángulo entre el haz incidente y el detector en una cantidad 2θ . Los difractómetros que poseen estos dos grados de

libertad se conocen como difractómetros de polvo. En la difracción de polvo, los ángulos del haz incidente y el haz difractado están acoplados, y durante una medición se mueven simultáneamente de forma que 2θ siempre es exactamente el doble de θ . Para la medición de películas delgadas, a veces es necesario desacoplar el ángulo de dispersión del ángulo de incidencia, por lo que se denota con ω a este último.

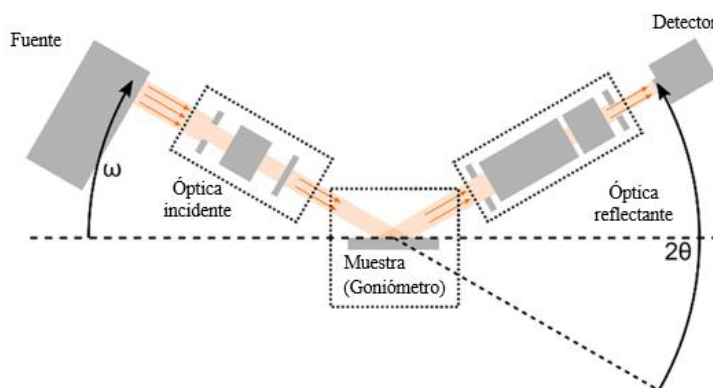


Figura 2.5. Componentes de un difractómetro.

2.2.1. Diagrama de Polo

La caracterización de la orientación cristalina del sustrato se llevó a cabo mediante la obtención de diagramas de polos (*pole figures*) por difracción de rayos X (XRD). Esta técnica permite representar la distribución angular de una familia de planos cristalográficos (hkl) respecto a la superficie de la muestra, proporcionando información sobre la textura cristalina o, en el caso de monocristales, sobre su orientación única.

A modo ilustrativo, en la figura 2.6 se muestran los principios de construcción de una figura de polos:

- La figura 2.6a presenta la esfera de referencia con la muestra en el centro.
- En la figura 2.6b se indican las direcciones radiales (RD), tangenciales (TD) y normales (ND).
- En la figura 2.6c se representan los polos de los planos (100), (010) y (001) sobre la esfera, y en la figura 2.6d su proyección estereográfica en el círculo básico.
- Finalmente, las figuras 2.6e y 2.6f muestran el agrupamiento de polos y la representación en líneas de contorno de la densidad de polos, respectivamente.

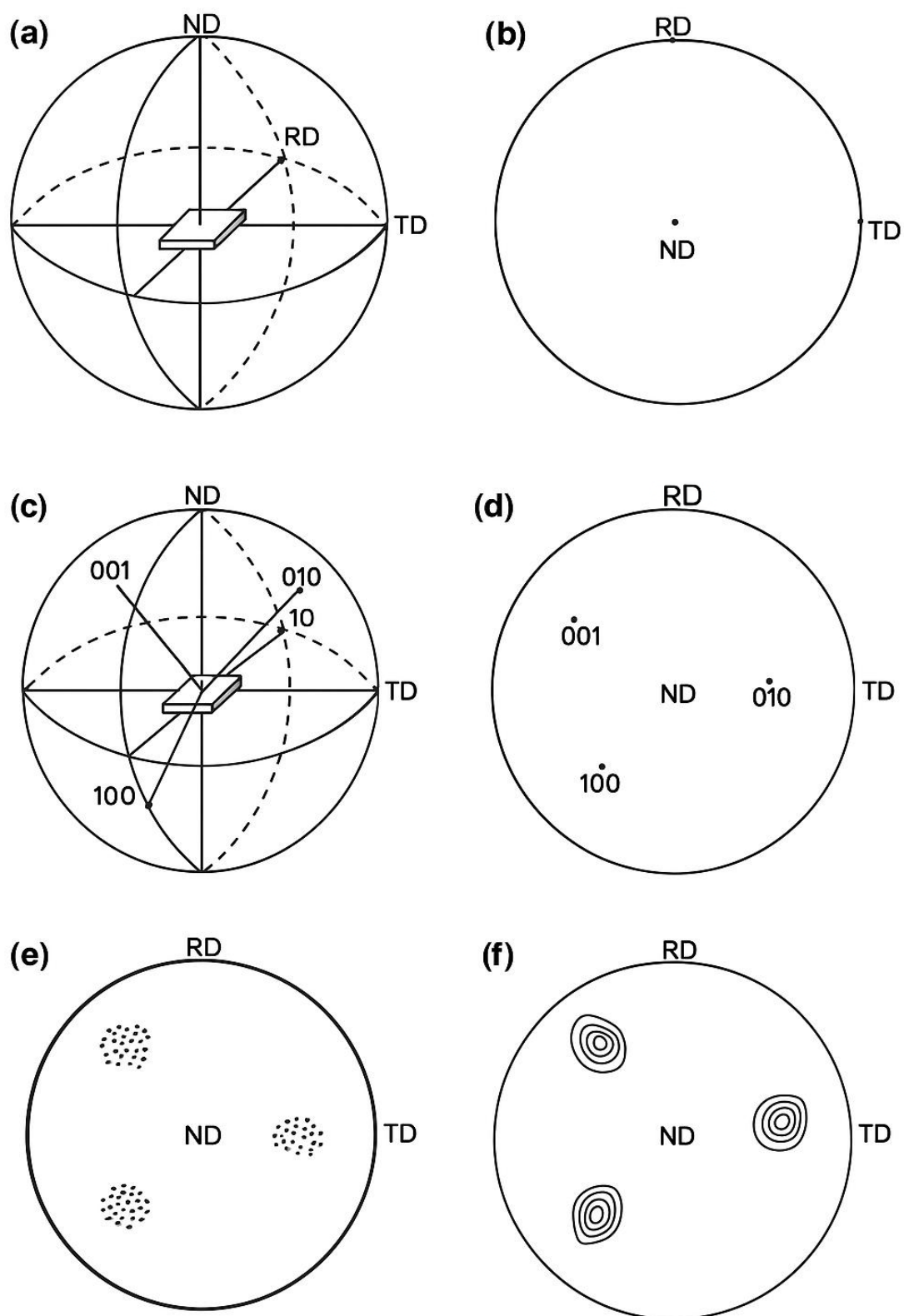


Figura 2.6. (a) Esfera de referencia con la lámina en el centro. (b) Proyección de polos RD, TD y ND. (c) Polos de planos (100), (010), (001) en la esfera. (d) Polos proyectados en el círculo básico. (e) Agrupamiento de polos de los granos. (f) Densidades de polos como líneas de contorno.

En un monocristal ideal, los diagramas de polos exhiben máximos de intensidad bien definidos, localizados en posiciones angulares específicas que corresponden a las direcciones cristalográficas del cristal. La ausencia de múltiples máximos o distribuciones difusas indica una orientación única, característica de un material monocristalino.

Las mediciones se realizaron en un difractómetro de rayos X de cuatro ejes (θ , 2θ , χ , φ), con geometría goniométrica Euleriana, que permite variar los ángulos de inclinación (χ) y rotación azimutal (φ) de la muestra.

2.2.1.1. Condiciones experimentales

En la figura 2.7 se muestra el equipo Empryrean (Malvern Panalytical) del LINARX, mediante el cual se realizó la caracterización estructural de las muestras en estudio. El mismo tiene las siguientes características:

- **Equipo:** Malvern PANalytical
- **Radiación:** Cu K α ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$; $I_2/I_1 = 0,5$)
- **Voltaje y corriente del tubo:** 45 kV y 40 mA
- **Detector:** unidimensional (1D)
- **Rango de inclinación (χ):** 0° – 75°
- **Rango de rotación (φ):** 0° – 360° , con pasos de 5°
- **Plano analizado:** (002) de SrTiO₃(001)



Figura 2.7. Difractómetro de rayos X Empyrean (Malvern Panalytical) en el LINARX, en la Universidad Nacional de Tucumán.

2.2.1.2. Procedimiento experimental

- La muestra se montó sobre el portamuestras con la superficie correspondiente al plano (001) orientada de forma perpendicular al vector de dispersión (*scattering*).
- Se seleccionaron las reflexiones correspondientes a los planos de interés (*hkl*), determinadas a partir del patrón de referencia de SrTiO_3 .
- Para cada plano, se registraron las intensidades difractadas variando los ángulos χ y φ dentro de los rangos establecidos.
- Las intensidades se registraron y procesaron en una matriz (χ, φ) para generar los diagramas de polos respectivos. Cada diagrama de polos se representa en

coordenadas estereográficas donde el centro corresponde a $\chi = 0^\circ$ y los bordes a χ máximos.

2.2.2. Barrido $\theta - 2\theta$

Para realizar el análisis de películas delgadas por difracción de rayos X, primero se realiza un barrido $\theta - 2\theta$. En este, el patrón se grafica como una función de 2θ . Durante el barrido, el plano de Bragg se mantiene paralelo a la superficie de la muestra, por lo que la condición de Bragg se cumple solo para los planos hkl que se encuentran paralelos a la superficie de la muestra. En el caso de las películas delgadas, al poseer frecuentemente una dirección preferencial, los picos observados dependerán no solo de las fases presentes sino también de su orientación.

Para películas epitaxiales es esperable obtener patrones con un único conjunto de picos correspondientes a una única orientación. Para que una película sea designada como epitaxial, los planos de la red deben estar alineados biaxialmente, por lo que un barrido $\theta - 2\theta$ por sí solo no brinda información suficiente para asegurar que una película sea completamente epitaxial. En la figura 2.8 se observa un patrón de difracción de una película epitaxial, el cual presenta picos intensos correspondientes a los planos en condición de difracción tanto del sustrato como de la película.

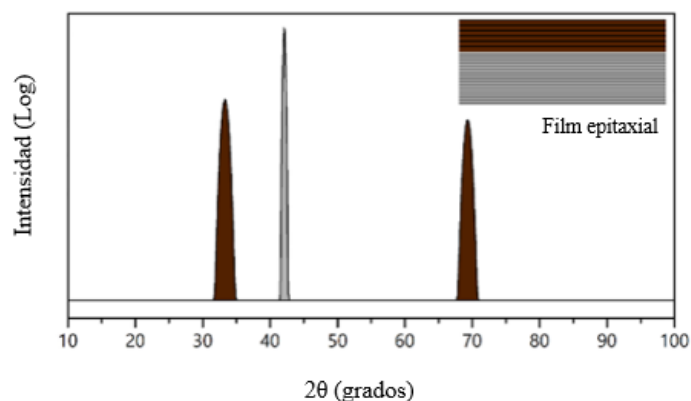


Figura 2.8. Patrón $\theta - 2\theta$ para una película epitaxial. El inserto muestra un esquema de la microestructura. El patrón muestra un pico agudo e intenso (gris) que ejemplifica la contribución del sustrato monocristalino.

2.2.3. Determinación de espesor de películas delgadas a partir de oscilaciones de Kiessig

Las oscilaciones de Kiessig son un patrón de interferencia característico de películas delgadas homogéneas y con baja rugosidad superficial. Surgen de la reflexión de los rayos X en las diferentes interfaces de la muestra (principalmente la superficie de

la película y la interfaz película-sustrato) y se manifiestan como variaciones periódicas en la intensidad reflejada. Estas oscilaciones proporcionan información valiosa sobre el espesor y la rugosidad de la película [63].

Analizando las posiciones de sucesivas oscilaciones de Kiessig (figura 2.9), de forma similar a la aplicada para los picos de Bragg multicapa, el espesor de la película t se puede determinar con precisión sin conocer el ángulo de reflexión total.

La ecuación para la determinación del espesor de película delgada t , es entonces:

$$2t(\sin \theta_{n+1} - \sin \theta_n) = \lambda \quad (2.3)$$

donde θ_{n+1} y θ_n son las posiciones de dos oscilaciones de Kiessig y λ es la longitud de onda de los rayos X.

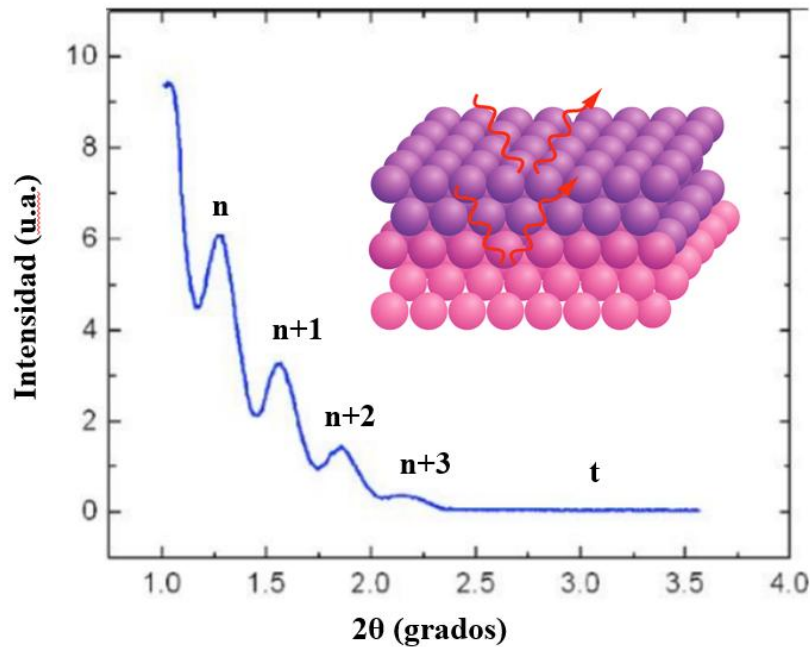


Figura 2.9. Efecto del espesor de la película sobre las Franjas Kiessig.

El período de las oscilaciones de Kiessig se relaciona inversamente con el espesor de la película, permitiendo determinar el espesor de la película mediante la medición del período de las oscilaciones. La amplitud y la frecuencia de las oscilaciones de Kiessig pueden ser afectadas por la rugosidad superficial de la película: una mayor rugosidad puede extinguir o distorsionar las oscilaciones. Las oscilaciones de Kiessig pueden proporcionar información sobre la estructura interna de la película, como la distribución de materiales o defectos.

2.3. Propiedades de transporte eléctrico

2.3.1. Resistencia Eléctrica

La medición de resistencia se realiza aplicando una tensión o corriente en el sistema a medir, obteniendo la tensión o corriente resultante con un amperímetro o un voltímetro. La fuente y el medidor se conectan a la resistencia usando una conexión de dos o cuatro alambres. Existen tres configuraciones posibles para la medición:

- **Método de 2 Cables, Medición de Voltaje y Alimentación de Corriente (SIMV, Source Current, Measurement Voltage):** En este método se aplica una corriente sobre la resistencia y se mide la caída de tensión con un voltímetro. La resistencia se calcula como: $R = \frac{V}{I}$.
- **Método de 4 Cables, Medición de Voltaje y Alimentación de Corriente:** En el método de 4 cables o cuatro puntas la corriente es forzada a través de la resistencia utilizando un par de alambres y la caída de tensión se mide usando otro par de alambres. Se conoce este esquema de conexión como conexión Kelvin, y se usa para minimizar los efectos de la resistencia de los cables principalmente en mediciones de bajas resistencias.
- **Método de 2 Cables, Medición de Corriente y Alimentación de Voltaje (SVMI, Source Voltage, Measurement Current):** En el método SVMI se aplica una tensión sobre la muestra a medir y se mide la corriente resultante con un amperímetro.

Dada la naturaleza ultradelgada de las películas de LSMO estudiadas (3 nm) y, por lo tanto, la alta resistencia eléctrica esperada (del orden de $10^5 \Omega$ o superior, confirmado en el Capítulo 3), se decidió utilizar una configuración de 2 cables para las mediciones, cuyo esquema se observa en la figura 2.10a. En este régimen, la resistencia propia de la muestra es significativamente mayor que la resistencia de los contactos eléctricos y de los cables de medición. Por consiguiente, el error introducido por estas resistencias adicionales resulta despreciable en comparación con la resistencia de la muestra, justificando el uso del método y simplificando la configuración experimental.

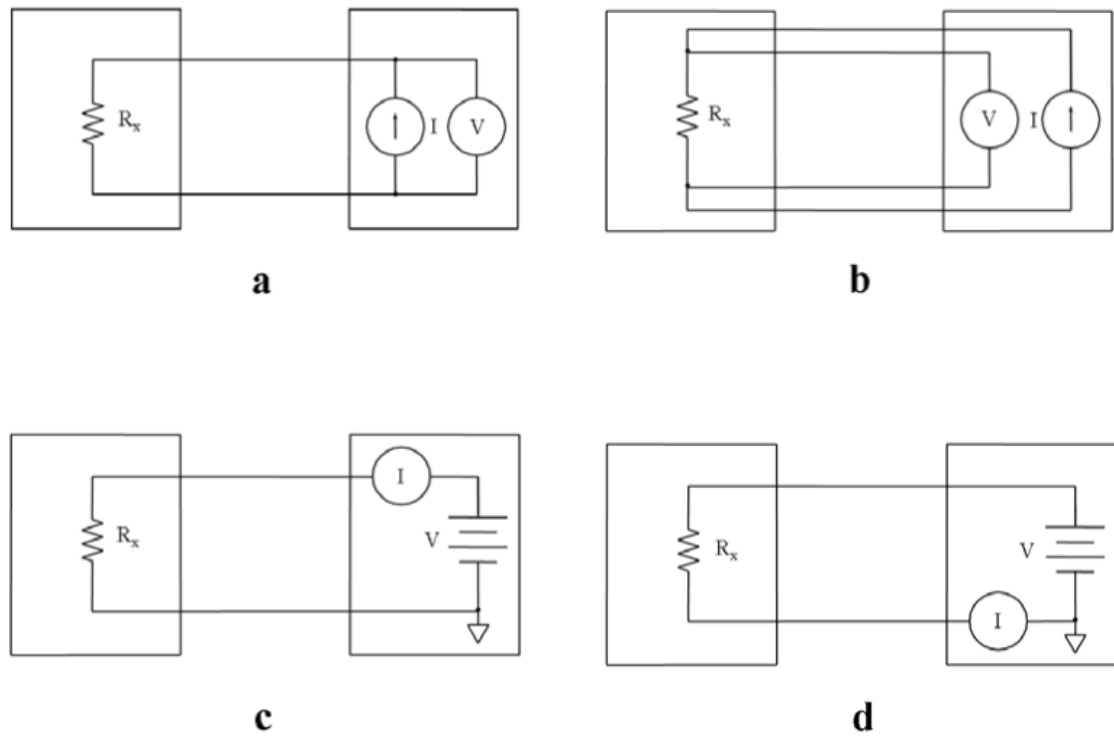


Figura 2.10. (a) Método de 2 Cables, Medición de Voltaje y Alimentación de Corriente (SIMV). (b) Método de 4 Cables, Medición de Voltaje y Alimentación de Corriente. (c) Método de 2 Cables, Medición de Corriente y Alimentación de Voltaje (SVMI) con muestra a tierra. (d) Ídem con muestra flotada.

2.3.2. Configuración experimental para las mediciones eléctricas

Para la caracterización de las muestras se realizaron contactos eléctricos utilizando cables de oro, los cuales fueron adheridos a la superficie mediante presión empleando indio como material de unión. En la figura 2.11 se ilustra la configuración experimental.

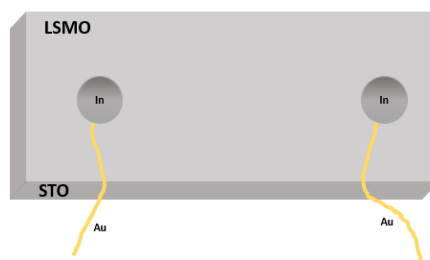


Figura 2.11. Esquema de la configuración experimental. Los círculos plateados representan el indio utilizado para adherir los cables de oro, representados en amarillo, a la superficie de la muestra.

Las mediciones de resistencia eléctrica se realizaron bajo distintas condiciones experimentales. En primer lugar, se registró la resistencia en oscuridad, tanto en ausencia como en presencia de un campo magnético externo. Posteriormente, se repitieron las mediciones bajo iluminación en el rango del UV, también con y sin aplicación de campo magnético. Se midió, además, la respuesta fotoconductora de las muestras.

2.3.3. Sistema criogénico

Para realizar las mediciones de transporte a distintas temperaturas se cuenta con un sistema criogénico de ciclo cerrado de Helio, marca Janis, modelo CCR-350, que permite disminuir la temperatura hasta 30 K. Este sistema consta de un cabezal y un compresor, conectados mediante mangueras de presión. El He gaseoso a alta presión que proviene del compresor se expande en un cilindro, produciendo una disminución de la temperatura en la región en la que se encuentra la muestra. El esquema del sistema se muestra en la figura 2.12.

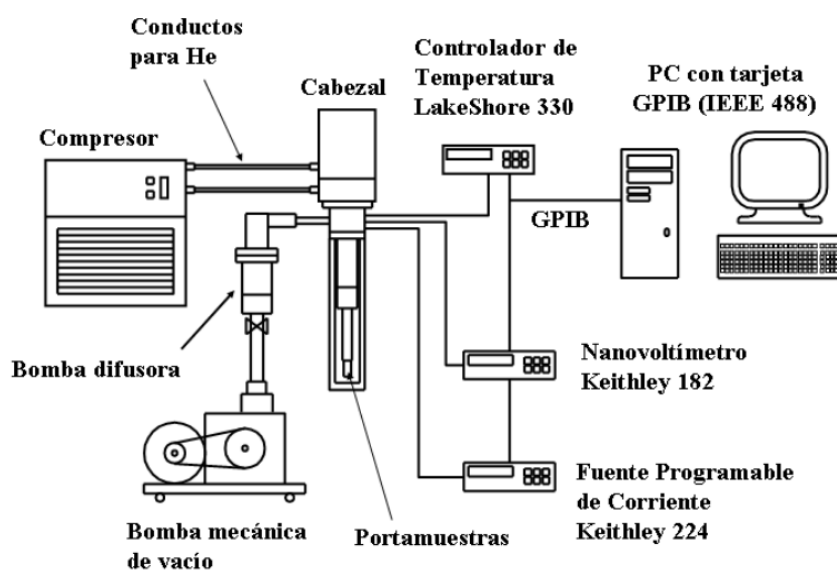


Figura 2.12. Esquema del sistema criogénico y del sistema de adquisición de datos.

El He es comprimido por un compresor marca CTI modelo 8200. El cabezal se aísla térmicamente para controlar su temperatura. Para ello, el mismo dispone de una doble pared de acero inoxidable dentro de la cual se realiza alto vacío con el objeto de minimizar la transferencia de calor por convección. La pared interna es una pantalla de radiación.

Los sensores de temperatura se encuentran cerca de la muestra. El cabezal tiene además un calefactor el cual permite (i) aumentar la temperatura hasta 325K, (ii) mantener constante la temperatura o (iii) controlar la tasa de variación de temperatura.

Para realizar esto se cuenta con un sistema de control de temperatura el cual consta de:

- **Sensores de temperatura TG-120-CU-4L:** son dos diodos de GaAlAs, cuya relación tensión-temperatura es muy conocida y estable. Estos sensores están calibrados en un rango de temperatura de 10 a 325 K.

- **Calefactor:** es una resistencia de 25Ω , enrollada en el brazo del portamuestras.
- **Dispositivo electrónico de control de temperatura** LakeShore 330. Es el encargado de variar la potencia del calefactor. Es capaz de realizar un control de temperatura tipo P (proporcional), PI (proporcional e integral) y PID (proporcional, integral y derivativo).
- El **sistema de vacío** permite que el cabezal del criogenerador se encuentre a una presión baja garantizando el aislamiento del cabezal del medio externo. El sistema está constituido por una bomba mecánica de vacío medio Varian modelo DS-202. La presión es medida por un manómetro de termocuplas cuyo rango de medición abarca desde presión atmosférica hasta 1mTorr.

2.3.4. Medición de respuesta fotoconductora

Para realizar mediciones de la respuesta fotoconductora de las muestras, se midió la resistencia de las muestras como función del tiempo al iluminar con una dada longitud de onda o en oscuro. Se estudió, además, la evolución de la resistencia mientras se realizaba un barrido con una longitud de onda incidente. La iluminación se realizó con una lámpara de Xenón Newport 66921 y un monocromador Newport 74000 en el rango de 200 a 650nm. El monocromador permite seleccionar y filtrar la longitud de onda deseada de la luz proveniente de la lámpara, con una densidad de flujo de aproximadamente $10 \mu\text{W cm}^{-2}$ en el rango UV. La velocidad de barrido espectral fue de 0,5 nm/s.

3. Capítulo 3: Resultados y discusiones

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en el marco de esta tesis, junto con su correspondiente discusión. En primer lugar, se caracterizan las propiedades estructurales de las muestras A1 y A2, determinadas mediante difracción de rayos X. A continuación, se analizan sus propiedades de transporte eléctrico a partir de mediciones de resistencia en función de la temperatura, evaluando su comportamiento frente a un campo magnético externo y bajo iluminación ultravioleta (UV). Se presentan también los espectros de fotoconductividad de las muestras, y se cierra el capítulo con una discusión general sobre los resultados obtenidos.

3.1. Caracterización estructural

3.1.1. Difracción de Rayos X: STO

Como primer paso, se caracterizó el sustrato de SrTiO_3 (STO). En la figura 3.1 se muestra el difractograma ($\theta-2\theta$), en el cual se observan exclusivamente las reflexiones correspondientes a la familia de planos $\{001\}$, es decir, los picos (001), (002) y (003). Esta característica es consistente con la orientación (001) del sustrato y confirma su naturaleza monocristalina, ya que en una geometría $\theta-2\theta$ sólo difractan los planos paralelos a la superficie. La ausencia de reflexiones adicionales indica que no hay dominios desorientados ni fases secundarias.

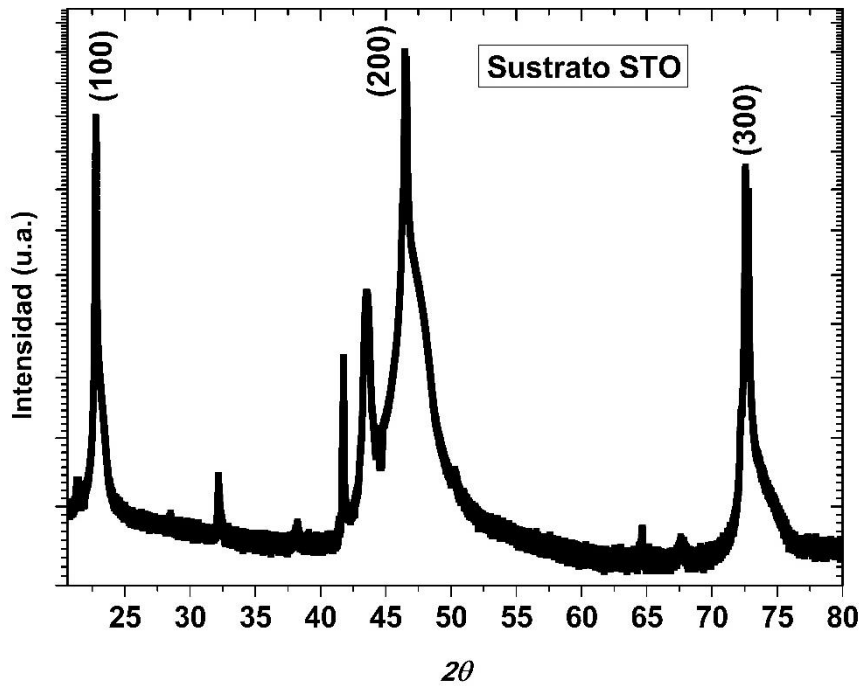


Figura 3.1. Difractograma del sustrato de STO. Se observan las reflexiones correspondientes a los planos (001), (002) y (003) correspondientes a los picos de ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta$).

Como segundo paso, se registró la figura de polos correspondiente al plano (002) del STO, el cual es de particular interés debido a su proximidad angular con la posición del pico (002) del LSMO. La figura 3.2 muestra la distribución angular de intensidad, en la cual se observa un único máximo bien definido, coherente con la simetría cúbica perovskita del SrTiO_3 . La presencia de un solo máximo confirma la orientación única del cristal y, por lo tanto, la alta calidad monocristalina del sustrato, condición esencial para el crecimiento epitaxial del film de LSMO depositado posteriormente.

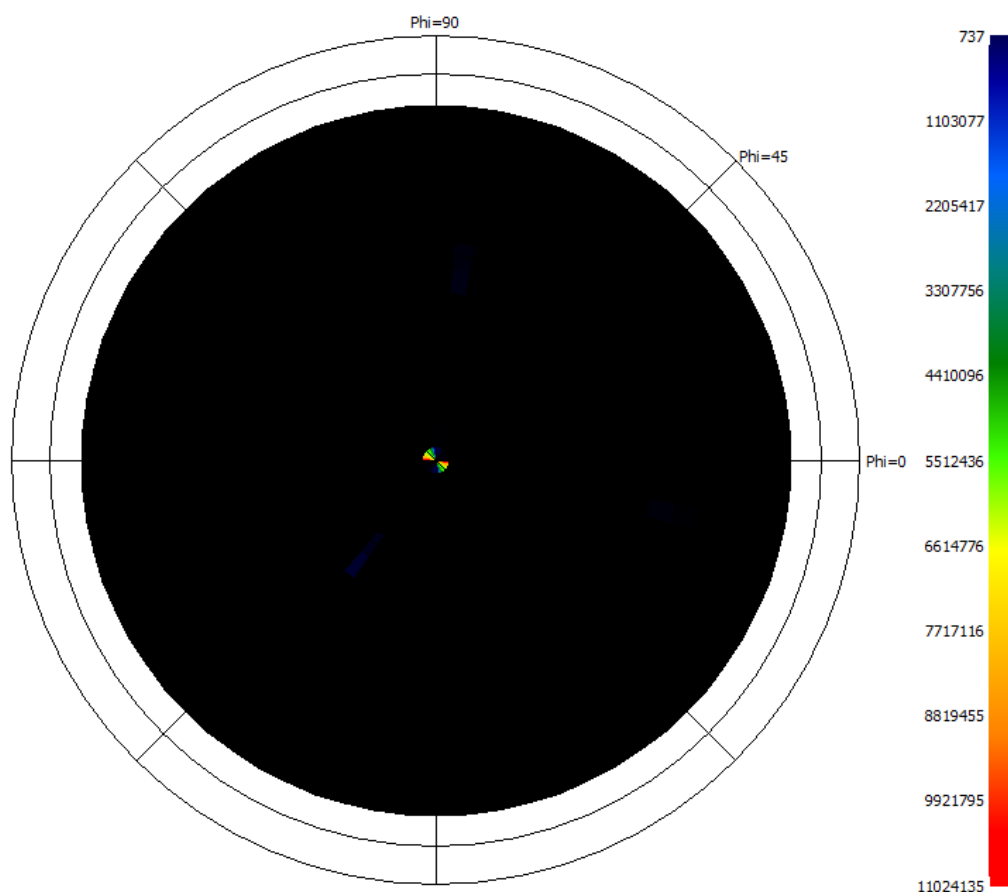


Figura 3.2. Figura de polos del plano (002) del sustrato monocristalino de SrTiO_3 (001), obtenida mediante difracción de rayos X. Se observa un único máximo de intensidad localizado en el centro del mapa ($\chi = 0^\circ$), lo que confirma la orientación (001) del cristal y la ausencia de dominios con orientaciones múltiples.

3.1.2. Difracción de Rayos X: LSMO

Se realizaron difractogramas a temperatura ambiente en un rango de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, con un paso de $0,0016413^\circ$ y un tiempo de paso de 200 s. Previo a la medición, se realizó un alineamiento de la muestra en el eje z (posición en z de la cuna de Euler), el eje φ y el eje χ .

En la figura 3.3 se muestra el difractograma correspondiente a la muestra A1 y en las figuras 3.4a y 3.4b se realizó una ampliación al difractograma correspondiente a la muestra A2, indicando las reflexiones correspondientes al STO y LSMO, en las direcciones (002) (figura 3.4a) y (003) (figura 3.4b) respectivamente.

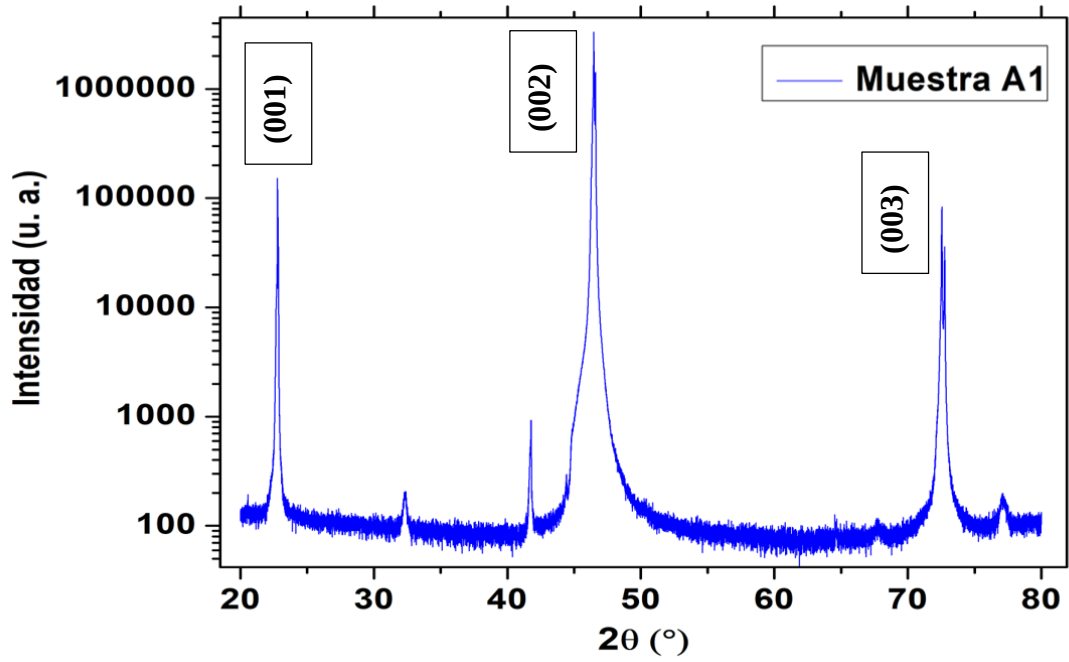


Figura 3.3. Difractograma la muestra A1.

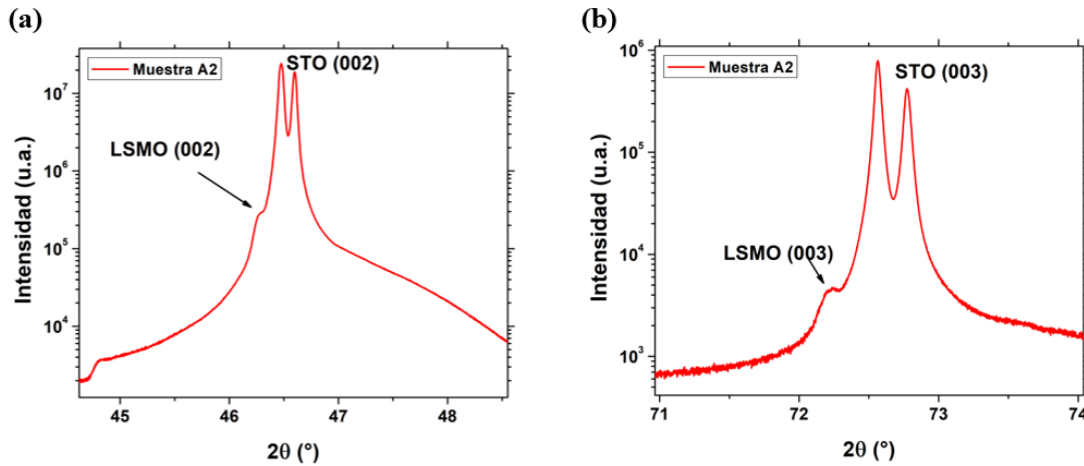


Figura 3.4. Difractograma de la muestra A2. Se observan las reflexiones correspondientes a: (a) STO(002) ($K\alpha_1$ y $K\alpha_2$) y al LSMO (002) y (b) STO (003) ($K\alpha_1$ y $K\alpha_2$) y al LSMO (003).

A partir de los difractogramas se calculó el parámetro de red del LSMO para las muestras A1 y A2, obteniendo $a_{LSMO} = 3,917(9)\text{\AA}$ y $a_{LSMO} = 3,919(8)\text{\AA}$ respectivamente.

3.1.3. Reflectometría de Rayos X

El espesor del film de LSMO depositado sobre el sustrato de STO (001) se determinó mediante reflectometría de rayos X (XRR).

Las mediciones se realizaron utilizando el mismo difractómetro de rayos X (Malvern PANalytical) empleado para los ensayos estructurales, operando en geometría

especular ($\theta - 2\theta$) con radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). El rango angular analizado fue de 0° a 5° , con paso angular de $0,005^\circ$, y tiempo de conteo de 2 s por punto. El tratamiento de los datos experimentales se realizó mediante el software AMASS (Malvern PANalytical).

El procedimiento experimental seguido se detalla a continuación:

En primer lugar, se cargó en el programa el escaneo correspondiente al barrido de reflectividad.

A continuación, mediante la herramienta *Specular Thickness Analysis*, se seleccionaron tres posiciones características sobre la curva de intensidad:

- a- El ángulo crítico, correspondiente al inicio de la reflexión total;
- b- El primer ángulo de interferencia (primer fringe);
- c- El segundo ángulo de interferencia (segundo fringe).

Una vez definidos estos tres puntos, el programa calcula automáticamente el espesor del film a partir de la separación angular entre los máximos de interferencia, según la relación:

$$2t(\sin \theta_2 - \sin \theta_1) = \lambda \quad (3.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, y θ_1 y θ_2 corresponden a los ángulos de los primeros *fringes* seleccionados.

En la figura 3.5 se muestra el resultado final del análisis, donde se observan los ángulos seleccionados (líneas discontinuas magenta) y el ajuste correspondiente a las oscilaciones de reflectividad. A partir de ello, se listan los valores de ángulo crítico, ángulos de interferencia y el espesor calculado del film (3,05 nm). Este procedimiento permitió obtener un valor confiable del espesor del film de LSMO, que será empleado posteriormente en la interpretación de las propiedades estructurales y de transporte eléctrico del sistema.

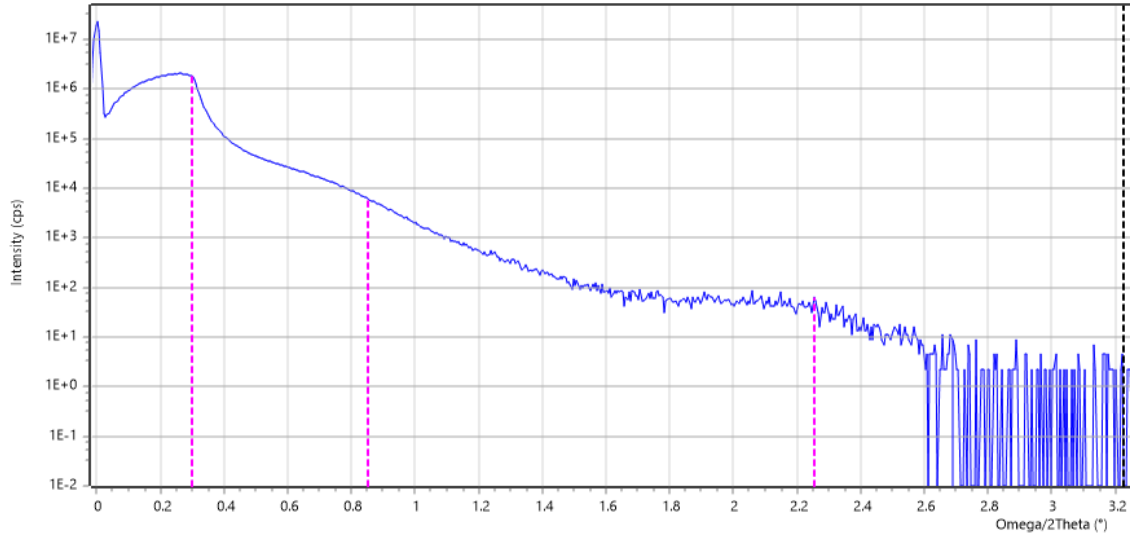


Figura 3.5. Resultado final del análisis, con los ángulos seleccionados (líneas discontinuas magenta) y cálculo automático del espesor.

3.2. Magnetotransporte

En las figuras 3.6-3.9 se presentan las curvas de resistencia en función de la temperatura obtenidas para las muestras A1 y A2, medidas tanto en ausencia como en presencia de un campo magnético externo de 0,73 T. El campo magnético se generó mediante un electroimán alimentado con una corriente de 35A. En rojo se representan los datos obtenidos sin campo magnético y en azul los medidos luego de aplicar un campo magnético externo.

Las curvas de enfriamiento se midieron a una tasa de 2 K/min. Las mediciones se realizaron enfriando desde 300K hasta 30K, donde se espera que la temperatura se estabilice. Posteriormente, se calienta la muestra hasta alcanzar la temperatura ambiente. Una vez obtenida esta temperatura, la muestra se deja reposar hasta el día siguiente y se repite el procedimiento, pero en distintas condiciones. Primero se mide la muestra en oscuridad, sin aplicar un campo magnético; luego, aún en oscuridad, se aplica un campo magnético. Después de esto, se repiten las mediciones sin y con campo magnético, esta vez iluminando la muestra con luz UV.

En la figura 3.6 se muestran los resultados experimentales correspondientes a la muestra A1 medida en oscuridad. En la curva sin campo magnético, la transición metal-aislante se produce a $T_{MI} = 236,5 \text{ K}$, con una resistencia asociada de $R = 3,005 \cdot 10^5 \Omega$. Al aplicar campo, la temperatura se desplaza a $T_{MI} = 247,1 \text{ K}$ y la resistencia disminuye a $R = 2,81 \cdot 10^5 \Omega$, lo que representa una reducción del 6,5%. Adicionalmente, se

observa que a altas temperaturas (cercanas a temperatura ambiente), las curvas con y sin campo magnético son próximas, indicando que el efecto del campo es despreciable en esta región. A bajas temperaturas, por debajo de los 75 K, la resistencia presenta un mínimo y comienza a aumentar ligeramente.

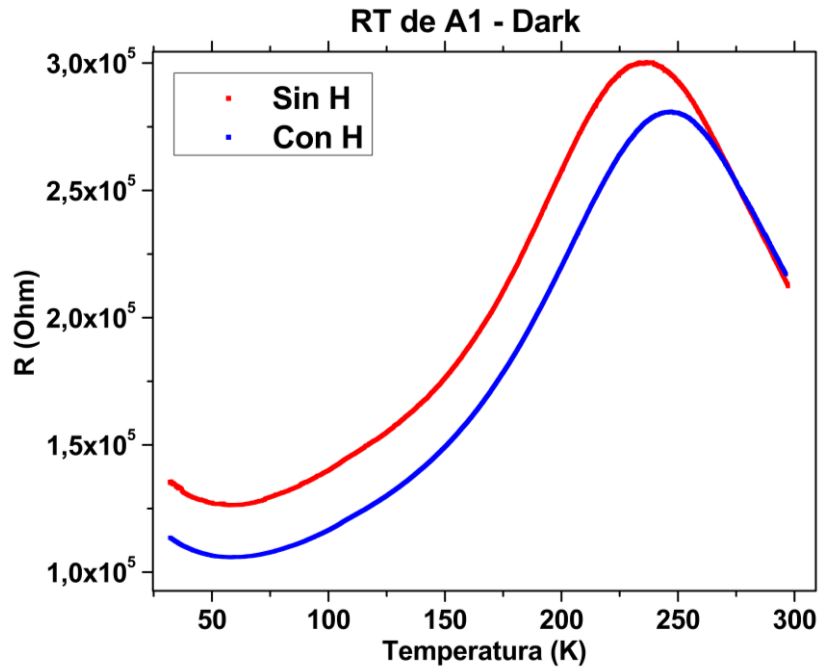


Figura 3.6. Resistencia en función de temperatura de la muestra A1 sin iluminar.

La figura 3.7 presentan los resultados de esta misma muestra bajo iluminación UV. En ausencia de campo magnético, la temperatura de transición es $T_{MI} = 235,7 K$, con una resistencia asociada de $R = 3,458 \cdot 10^5 \Omega$. Con la aplicación de campo, la T_{MI} aumenta a $245,4 K$ y la resistencia se reduce a $R = 3,382 \cdot 10^5 \Omega$, es decir, se tiene una disminución del 2,2%. Una característica notable de esta medición bajo iluminación UV es la pronunciada caída de la resistencia que ocurre a bajas temperaturas, aproximadamente a 100 K. Este fenómeno está ausente en la medición en oscuridad, por lo que es estimulado por la radiación UV.

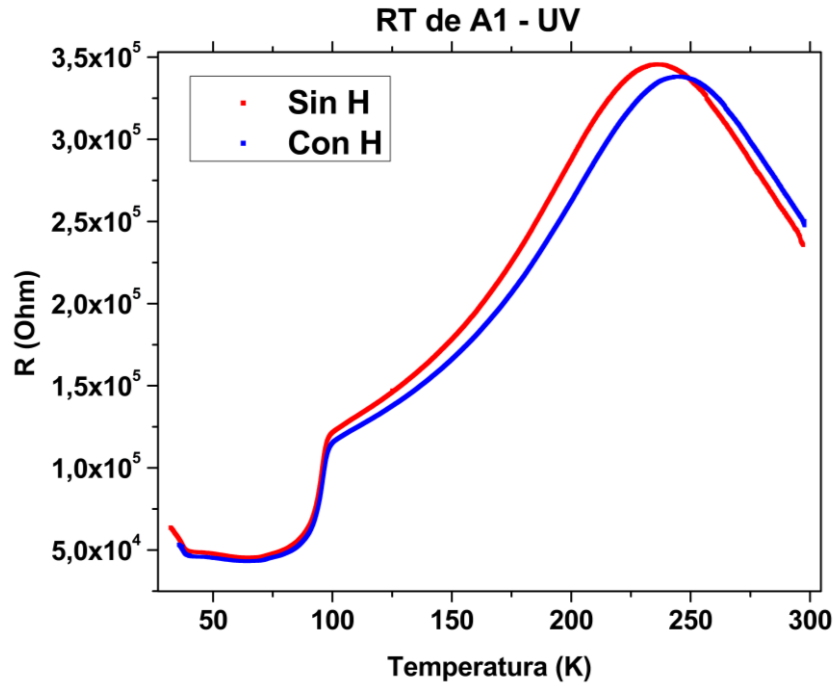


Figura 3.7. Resistencia en función de temperatura de la muestra A1 iluminada con luz UV.

La figura 3.8 detalla las mediciones realizadas para la muestra A2 en oscuridad. Sin campo magnético externo, la transición metal-aislante se observa a $T_{MI} = 261,0 \text{ K}$, con una resistencia asociada de $R = 1,225 \cdot 10^5 \Omega$. Al aplicar campo, la transición se desplaza a $T_{MI} = 266,6 \text{ K}$, y la resistencia asociada se reduce en un 3,5%, alcanzando $R = 1,181 \cdot 10^5 \Omega$. Al igual que en la muestra A1, las curvas con y sin campo son próximas a altas temperaturas. A bajas temperaturas, se observa también un leve mínimo de resistencia seguido de un ligero aumento.

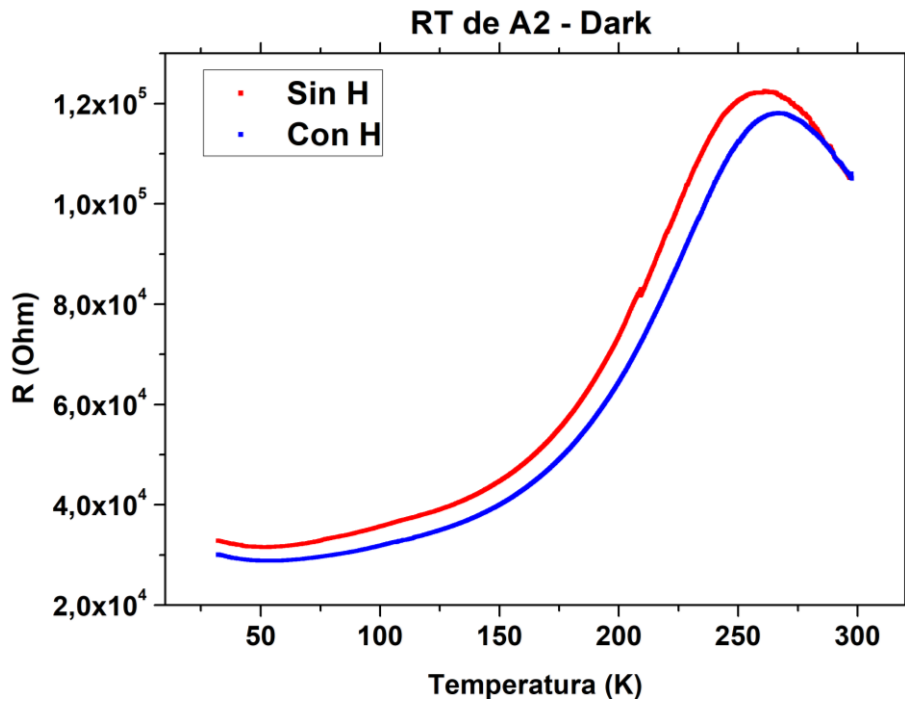


Figura 3.8. Resistencia en función de temperatura de la muestra A2 sin iluminar.

Por último, la figura 3.9 ilustra los resultados de la muestra A2 bajo iluminación UV. En ausencia de campo, la temperatura de transición es de $T_{MI} = 258,0 K$, y su resistencia asociada es de $R = 1,379 \cdot 10^5 \Omega$. Al aplicar campo, la T_{MI} se incrementa a $263,4 K$ y la resistencia disminuye a $R = 1,364 \cdot 10^5 \Omega$, lo que corresponde a un decrecimiento del 1,1%. De forma análoga a la muestra A1 bajo iluminación, esta muestra también presenta una caída abrupta de resistencia a bajas temperaturas (alrededor de 100 K), lo que reafirma el efecto de la luz UV sobre el transporte en este régimen.

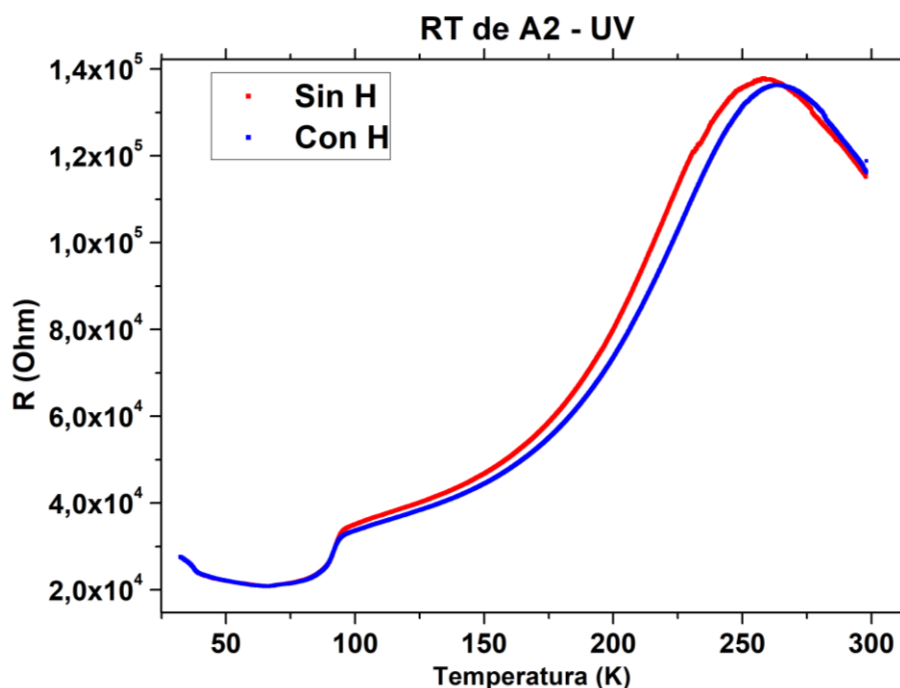


Figura 3.9. Resistencia en función de temperatura de la muestra A2 iluminada con luz UV.

Se estimaron las incertidumbres para los valores de la transición. La incertidumbre en la resistencia (ΔR) se determinó a partir de la fluctuación de la señal, siendo del orden de $200 \, \Omega$ para la muestra A1 y $100 \, \Omega$ para la muestra A2. La incertidumbre en la temperatura de transición (ΔT_{MI}) se estimó a partir del ancho de los picos; los picos más agudos de la muestra A1 permitieron una determinación con $\Delta T_{MI} \approx 0,4 \, K$, mientras que los picos más anchos y chatos de la muestra A2 introducen una incertidumbre mayor de $\Delta T_{MI} \approx 2 \, K$. Los valores se resumen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Mediciones obtenidas de R vs T .

	Muestra A1		Muestra A2	
	$T_{MI} \, (K)$	Resistencia (Ω)	$T_{MI} \, (K)$	Resistencia (Ω)
Dark sin H	$236,5 \pm 0,4$	$(3,005 \pm 0,002) \cdot 10^5$	261 ± 2	$(1,225 \pm 0,001) \cdot 10^5$
Dark con H	$247,1 \pm 0,4$	$(2,810 \pm 0,002) \cdot 10^5$	267 ± 2	$(1,181 \pm 0,001) \cdot 10^5$
UV sin H	$235,7 \pm 0,4$	$(3,458 \pm 0,002) \cdot 10^5$	258 ± 2	$(1,379 \pm 0,001) \cdot 10^5$
UV con H	$245,4 \pm 0,4$	$(3,382 \pm 0,002) \cdot 10^5$	263 ± 2	$(1,364 \pm 0,001) \cdot 10^5$

Todas las curvas obtenidas muestran de forma clara la existencia de una transición metal-aislante, la cual se presenta como un pico de resistencia. Al disminuir la temperatura, el sistema inicialmente muestra un aumento de resistencia, evidenciando un comportamiento aislante paramagnético. Esto culmina en un máximo de resistencia que

define la transición a un comportamiento metálico ferromagnético, donde la resistencia cae de forma marcada debido a que los espines de los iones Mn tienden a alinearse y la movilidad de los electrones e_g aumenta bruscamente.

Los resultados presentados manifiestan la competencia entre los mecanismos fundamentales que rigen el transporte de carga en las manganitas con estructura perovskita: el efecto Jahn Teller (JT), que provoca una localización de portadores por la distorsión de la red, y el Doble Intercambio (DE), que impulsa una deslocalización de portadores debida al ordenamiento magnético.

En el régimen de aislante paramagnético, el mecanismo dominante es el efecto JT, donde la distorsión tetragonal del octaedro MnO_6 rompe la degeneración de los orbitales e_g , causando una localización de estos electrones y su acoplamiento con la vibración de la red, formando polarones de JT. Dicha localización suprime el movimiento de los electrones y el mecanismo de DE resulta ineficiente debido al desorden de los espines de Mn, resultando en el aumento de resistencia inicial observado.

Al alcanzar el máximo de resistencia, el sistema logra establecer el orden ferromagnético, gobernado por el salto de electrones e_g entre iones Mn^{+3} y Mn^{+4} cuya probabilidad de suceder es mayor al tener una alineación paralela de los espines. En este régimen, el mecanismo de DE se vuelve dominante al favorecer esta alineación, liberando los electrones localizados por efecto JT al convertirlos en itinerantes, lo que resulta en la caída de resistencia que se da luego de la transición metal-aislante [16].

Al aplicar un campo magnético externo, la T_{MI} se desplaza hacia temperaturas mayores. Además, la resistencia asociada a esta temperatura experimenta una reducción, evidenciando una magnetorresistencia negativa. Esto ocurre ya que el campo magnético produce una alineación parcial de los espines que se da por encima de la T_{MI} , lo que activa prematuramente el DE y permite que más electrones superen la barrera de localización JT, reduciendo la resistencia. Esto permite que el estado ferromagnético se establezca a una temperatura superior que en las muestras a las cuales no se les aplica campo, ya que se provee la energía necesaria para que el ordenamiento magnético se establezca antes y la transición metal-aislante se produzca a temperaturas más altas.

Por otro lado, al observar el diagrama de fases correspondiente al LSMO (figura 1.6), para concentraciones de $x = 0,3$ la transición metal-aislante se observa a una temperatura de aproximadamente 360 K y la temperatura de transición es cercana a la temperatura de Curie. En contraste, en las muestras estudiadas esta transición se produce a temperaturas mucho más bajas. Debido al desacoplamiento de red entre el LSMO y el

STO, la película de LSMO sufre una tensión biaxial al verse forzada a adoptar la estructura cristalina del sustrato. Esta tensión modifica la geometría del octaedro MnO_6 , ya que desvía el ángulo de enlace Mn-O-Mn y reduce el solapamiento entre los orbitales Mn:eg y O:2p, disminuyendo la energía de transferencia y debilitando el mecanismo de DE. Esto provoca que el sistema requiera una temperatura menor para establecer el orden ferromagnético [29].

3.2.1. Modelado de la Fase Metálica

Para temperaturas menores que T_{MI} , la resistividad suele aproximarse por una función polinómica encontrada por Snyder *et al.* [64]:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_{4.5}(H) T^{4.5} \quad (3.2)$$

El término ρ_0 tiene en cuenta los procesos de dispersión con impurezas, defectos, bordes de grano, etc. Por lo tanto, este término debe resultar mucho mayor en muestras policristalinas que en monocristales.

En general se supone que el término $\rho_2 T^2$ representa el comportamiento intrínseco de estos compuestos y se ha encontrado que es poco sensible al campo magnético aplicado. La dependencia de la resistividad con T^2 sugiere que los procesos de dispersión electrón-electrón cumplen un rol muy importante reflejando la fuerte correlación electrónica inherente a este sistema.

El término de $T^{4.5}$ estaría justificado por la teoría de doble intercambio e indicaría una fuerte componente de dispersión electrón-electrón vía fonones o excitaciones de espín, como se espera de un material magnético con baja densidad de portadores. Este término absorbería las modificaciones en la resistividad provocadas por la aplicación del campo magnético [65].

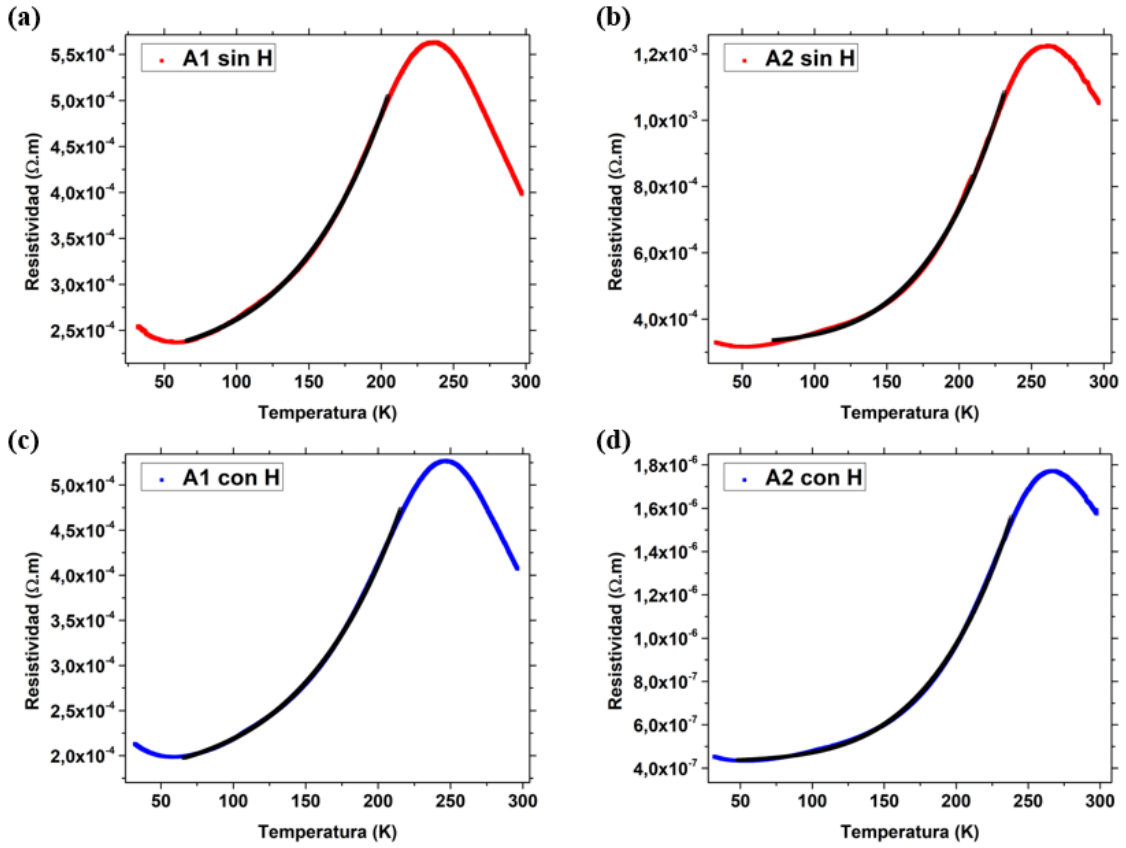


Figura 3.10. Ajuste del modelo (líneas negras) a los datos experimentales de R vs T en oscuridad (puntos de colores). (a) Muestra A1 sin H; (b) Muestra A1 con H; (c) Muestra A2 sin H; (d) Muestra A2 con H.

Las curvas de resistividad (figura 3.10) se ajustaron en la región ferromagnética ($T < T_{MI}$) utilizando el software OriginLab. La Tabla 3.2 resume los parámetros resultantes de dicho ajuste (ρ_0 , ρ_2 y $\rho_{4.5}$) y sus respectivos errores, detallando los valores para cada muestra en ausencia (Sin H) y presencia (Con H) de campo magnético. Como se puede observar, los valores obtenidos de los fitteos son comparables con los informados en la Tabla II para la muestra LSM1^a por Snyder *et al.* [64].

Tabla 3.2. Parámetros ρ_0 , ρ_2 y $\rho_{4.5}$ y su respectivo error.

	Sin H	Con H
A1	ρ_0	$(22391 \pm 7) \cdot 10^{-8} \Omega m$
	ρ_2	$(3199 \pm 7) \cdot 10^{-12} (\Omega m K)^2$
	$\rho_{4.5}$	$(583 \pm 1) \cdot 10^{-17} (\Omega m K)^{4,5}$
A2	ρ_0	$(3272 \pm 3) \cdot 10^{-7} \Omega m$
	ρ_2	$(97 \pm 2) \cdot 10^{-11} (\Omega m K)^2$
	$\rho_{4.5}$	$(1616 \pm 2) \cdot 10^{-17} (\Omega m K)^{4,5}$

3.2.2. Magnetorresistencia

Estos resultados, tanto el desplazamiento de la temperatura de transición como la reducción de la resistencia al aplicar campo magnético, reflejan el carácter magnetorresistivo de las películas de LSMO. La cuantificación de este fenómeno se realiza mediante la magnetorresistencia (MR), definida como

$$MR = \frac{R_H - R_0}{R_0} \quad (3.3)$$

En las figuras 3.11 y 3.12 se presentan las curvas de MR en función de la temperatura para las muestras A1 y A2 respectivamente, obtenidas tanto en oscuridad (curvas azules) como bajo iluminación UV (curvas rojas).

En ambos casos se observa un comportamiento predominantemente negativo de la MR en todo el rango de temperaturas estudiado, lo cual indica una disminución de la resistencia al aplicar el campo magnético.

Para la muestra A1 (figura 3.11), la magnetorresistencia alcanza un valor mínimo cercano a $-0,15$ alrededor de 150 K, aumentando gradualmente hacia valores más negativos a medida que la temperatura se aproxima a la región metálica. Bajo iluminación UV, se observa una reducción en la magnitud de la MR, con un mínimo alrededor de $-0,10$. lo cual sugiere que la iluminación disminuye parcialmente el efecto magnetorresistivo.

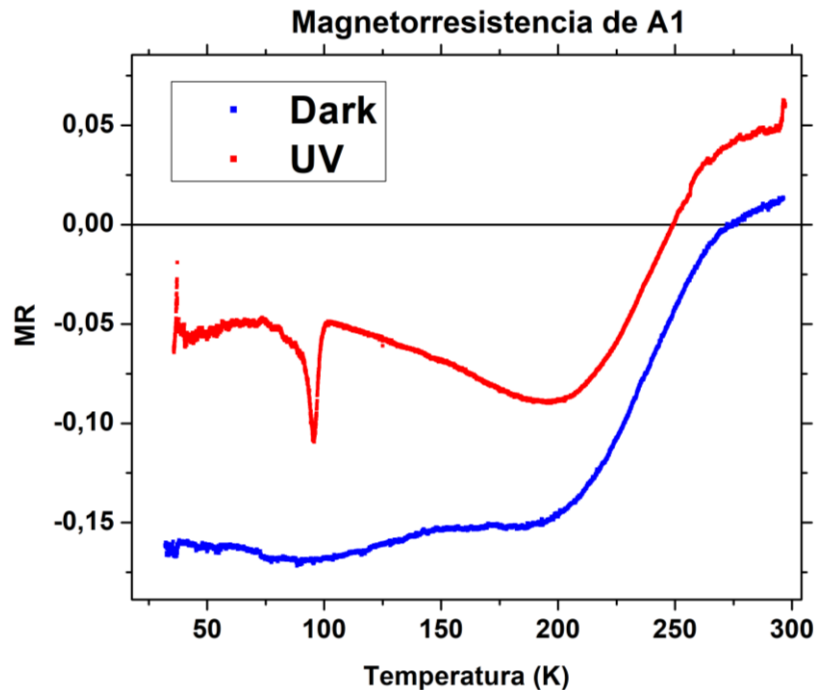


Figura 3.11. Magnetorresistencias obtenidas sin iluminar (en azul) y con iluminación UV (en rojo) de la muestra A1.

En la muestra A2 (figura 3.12) se observa una tendencia similar. En oscuridad, la MR presenta un mínimo de aproximadamente $-0,13$ alrededor de 205 K, mientras que bajo iluminación UV la magnitud del efecto se reduce hasta alrededor de $-0,09$ cerca de 220 K.

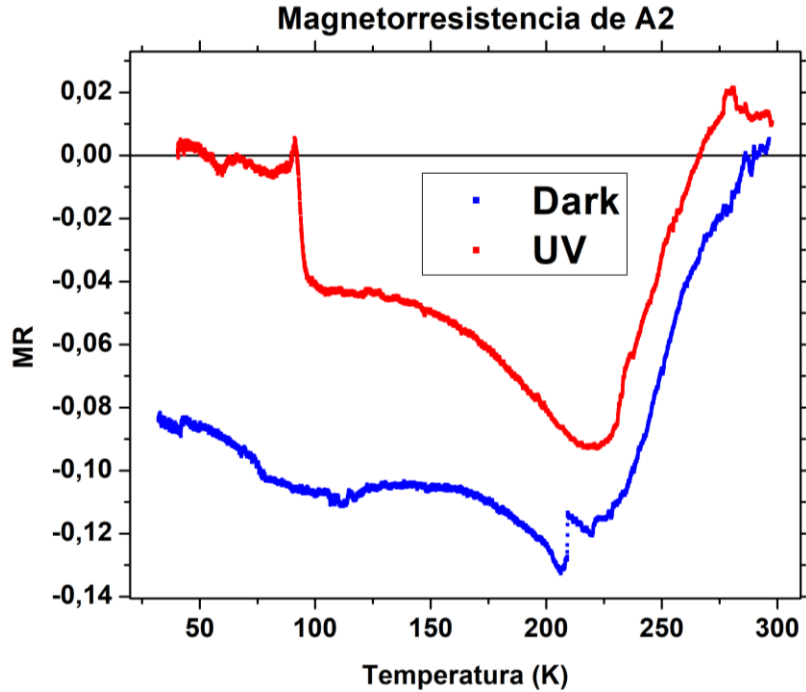


Figura 3.12. Magnetorresistencias obtenidas sin iluminar (en azul) y con iluminación UV (en rojo) de la muestra A2.

La magnitud menor de MR que presenta la muestra A2 puede estar asociada al tratamiento térmico adicional aplicado a dicha muestra, el cual favorece una mejor cristalización del film, provocando una mayor homogeneidad y una menor densidad de defectos, reduciendo la dispersión de portadores inducida por el campo.

Estos resultados evidencian que la iluminación UV atenúa el efecto magnetorresistivo en ambas muestras. Si bien el campo magnético promueve una reducción de la resistencia y un aumento de la movilidad de portadores, la luz UV introduce un efecto adicional que modifica la conductividad del sistema, el cual se analizará en la siguiente sección.

3.3. Fotorresistencia

En esta sección se analizan las mediciones presentadas previamente, evaluando ahora su comportamiento bajo iluminación con luz UV de $\lambda = 367$ nm a una potencia de $1,7 \frac{mW}{cm^2}$. En cada gráfico, las curvas azules corresponden a las mediciones realizadas

en oscuro, mientras que las rojas representan los resultados obtenidos bajo iluminación UV.

La figura 3.13 muestra los resultados experimentales de la muestra A1 sin aplicación de campo magnético externo. En la curva medida en oscuridad, la temperatura de transición metal-aislante es $T_{MI} = 236,5 K$, con una resistencia asociada de $R = 3,005 \cdot 10^5 \Omega$. Al iluminar con luz UV, la temperatura de transición es de $T_{MI} = 235,7 K$, mientras que la resistencia asociada aumenta a $R = 3,458 \cdot 10^5 \Omega$, lo que representa un incremento del 15%. Se observa que la luz UV incrementa la resistencia a altas temperaturas. Sin embargo, las curvas se cruzan aproximadamente a 145 K; por debajo de esta temperatura, la curva UV es menos resistiva y presenta la caída abrupta de resistencia en torno a los 100 K.

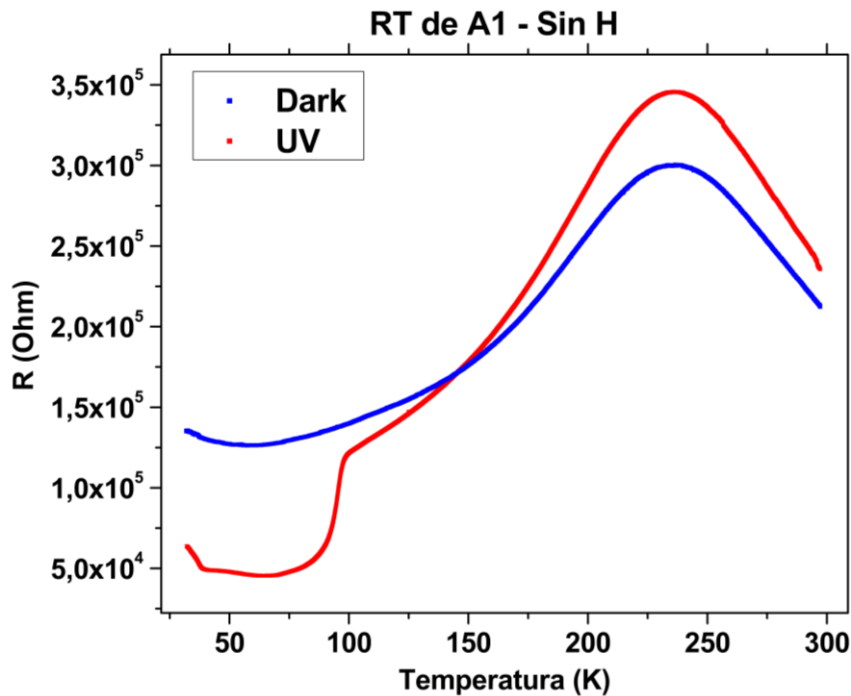


Figura 3.13. Resistencia en función de temperatura de la muestra A1 sin aplicar campo magnético externo.

En la figura 3.14, correspondiente a la muestra A1 bajo campo magnético, se observa un comportamiento análogo. En oscuridad, la temperatura de transición es $T_{MI} = 247,1 K$, con una resistencia asociada de $R = 2,81 \cdot 10^5 \Omega$. Bajo iluminación UV, la T_{MI} toma un valor de $T_{MI} = 245,4 K$ y la resistencia asociada aumenta a $R = 3,382 \cdot 10^5 \Omega$, evidenciando un incremento del 17%. Nuevamente, la curva UV es más resistiva en la región del pico, pero el cruce de curvas ocurre a una temperatura menor ($T \approx 107 K$), coincidiendo casi con la caída de resistencia inducida por la luz.

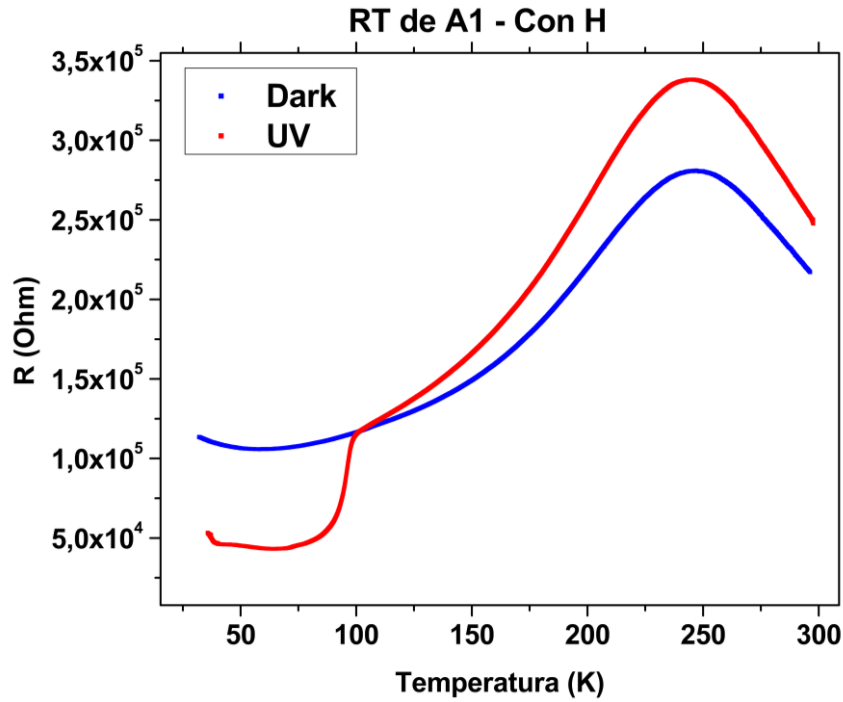


Figura 3.14. Resistencia en función de temperatura de la muestra A1 al aplicar campo magnético externo.

La figura 3.15 presenta los resultados experimentales de la muestra A2 sin campo magnético. En la curva medida en oscuridad, la temperatura de transición metal-aislante es $T_{MI} = 261,0\text{ K}$, con una resistencia asociada de $R = 1,225 \cdot 10^5\ \Omega$. Al iluminar con UV, la temperatura de transición es de $T_{MI} = 258,0\text{ K}$, mientras que la resistencia asociada aumenta a $R = 1,379 \cdot 10^5\ \Omega$, lo que representa un incremento del 12%. En esta muestra, el punto de cruce donde la curva UV se vuelve menos resistiva se da aproximadamente a 102 K, muy cerca de la transición abrupta inducida por la luz.

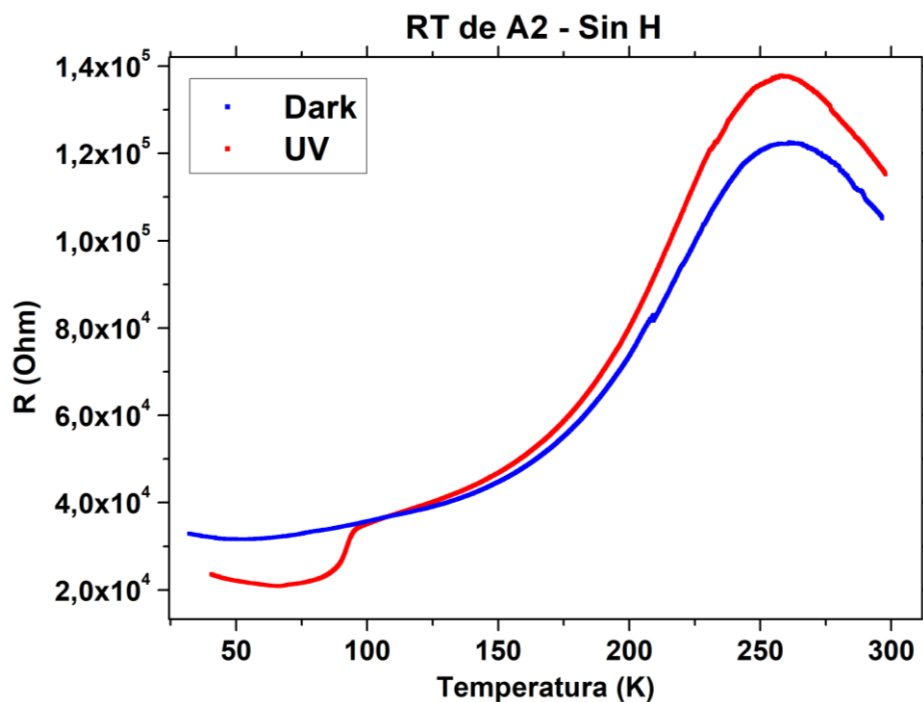


Figura 3.15. Resistencia en función de temperatura de la muestra A2 sin aplicar campo magnético externo.

Por último, la figura 3.16 muestra los resultados de la muestra A2 con campo magnético aplicado. En el caso de la curva en oscuro, la temperatura de transición es de $T_{MI} = 266,6 K$, con una resistencia asociada de $R = 1,181 \cdot 10^5 \Omega$. Al iluminar con luz UV, la la transición ocurre a $T_{MI} = 263,4 K$ y la resistencia asociada aumenta a $R = 1,364 \cdot 10^5 \Omega$, correspondiente a un incremento del 15%. De forma similar a los otros casos, la curva UV es más resistiva en el pico, y el punto de cruce se da a la temperatura más baja de todas, $T \approx 93 K$.

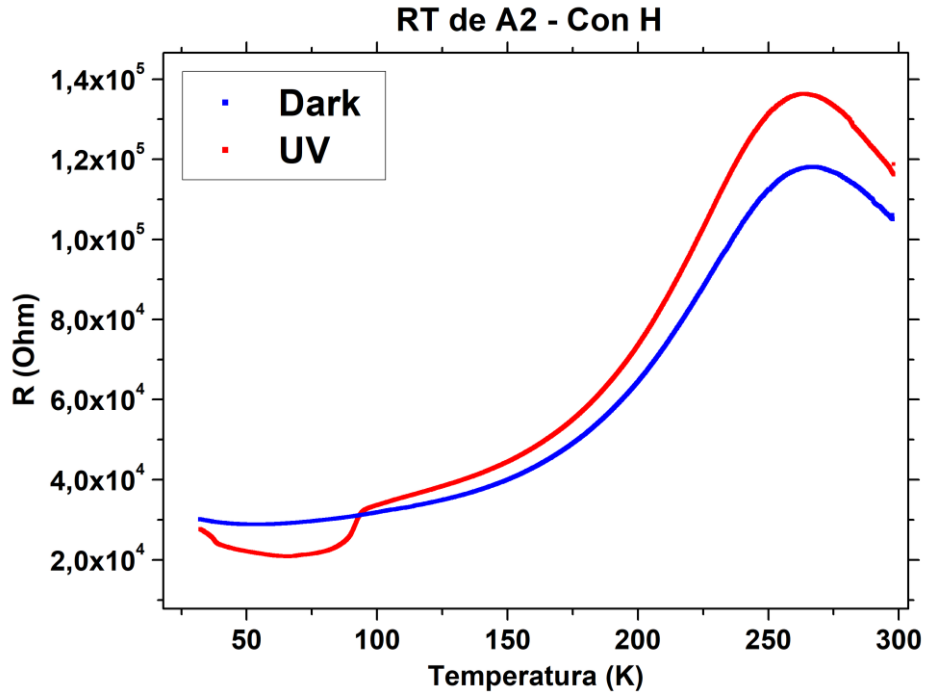


Figura 3.16. Resistencia en función de temperatura de la muestra A2 al aplicar campo magnético externo.

En resumen, se puede observar que la temperatura donde se da la transición metal-aislante no se ve afectada significativamente por la iluminación UV. Sin embargo, el valor de resistencia asociado a dicha transición aumenta de manera sistemática en todas las configuraciones. Además, en las curvas medidas bajo luz UV se identifica una transición adicional en torno a los 90–100 K, próxima a la transición estructural cúbica-tetragonal del STO [11] [12] [13]. Finalmente, se observa que las curvas obtenidas en oscuridad se cruzan en un punto específico con las curvas obtenidas bajo iluminación UV, indicando un cambio de la fotorresistencia (PR, por sus siglas en inglés) de positiva a negativa al disminuir la temperatura.

Este cruce se analiza cuantitativamente a partir de las curvas de PR, la cual se define como:

$$PR = \frac{R_{UV} - R_{Dark}}{R_{Dark}} \quad (3.4)$$

En la figura 3.17, correspondiente a la muestra A1, se observa que la curva sin campo magnético (en rojo) intersecta el eje de temperatura (eje x) en $T = 145\text{K}$, un valor mayor al de la curva medida con campo (en azul) el cual se da a $T = 107\text{K}$. Además, la disminución de fotorresistencia es menor al aplicar campo magnético: la caída es de 1,64% en la curva roja y de 1,45% en la azul.

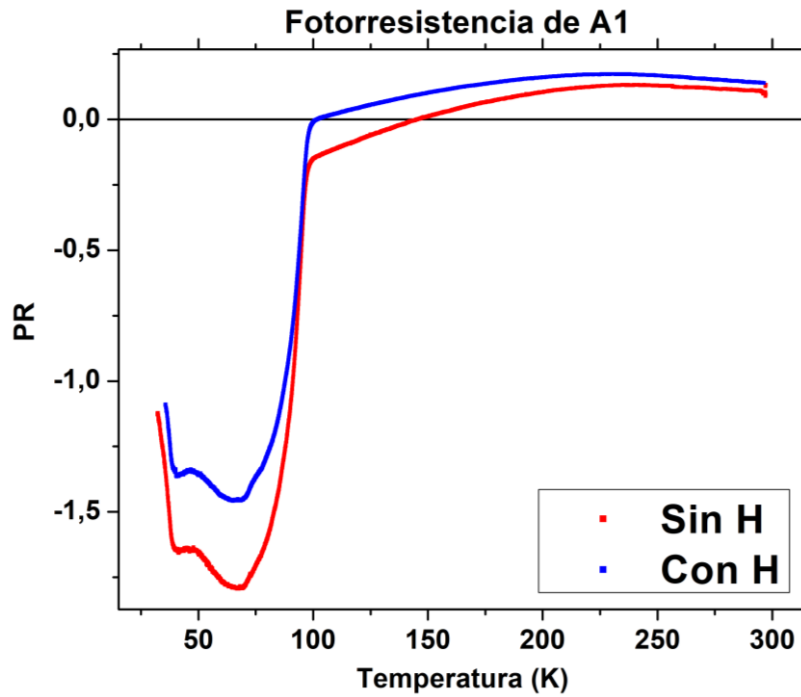


Figura 3.17. Fotorresistencias obtenidas sin campo (en rojo) y con campo (en azul) de la muestra A1.

En la figura 3.18, correspondiente a la muestra A2, se mantiene la misma tendencia. La curva sin campo magnético intersecta el eje de temperatura en $T = 102\text{K}$ y la curva medida con campo lo hace en $T = 93\text{K}$. La magnitud de la fotorresistencia disminuye con respecto a la muestra A1: la caída es de 0,52% en la curva roja y de 0,44% en la azul.

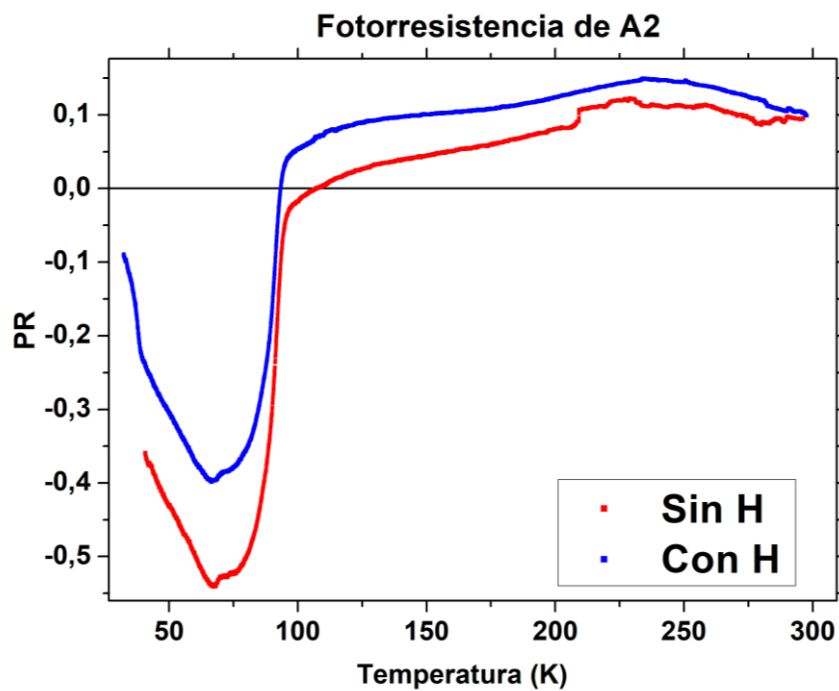


Figura 3.18. Fotorresistencias obtenidas sin campo (en rojo) y con campo (en azul) de la muestra A2.

La iluminación UV produce un aumento en la resistencia asociada a la transición metal-aislante, sin modificar de manera significativa la temperatura a la cual ocurre dicha transición. Este comportamiento sugiere que la luz ultravioleta genera portadores fotoinducidos que prefieren localizarse en la interfaz LSMO/STO, afectando la distribución de carga y reduciendo la conductividad global del sistema en este régimen de altas temperaturas.

A bajas temperaturas, en cambio, se observa una fotorresistencia negativa en todas las muestras. La aparición de una transición adicional entre 90 y 100 K bajo iluminación UV, que coincide con el cruce de las curvas de PR, puede asociarse a la transición estructural cúbica-tetragonal del STO. En este rango de temperatura, los cambios en la estructura del sustrato pueden modificar la hibridación de los orbitales en la interfaz, alterando el acoplamiento electrónico entre el LSMO y el STO. Como consecuencia, la respuesta fotoinducida se intensifica, reflejándose en la caída abrupta de la resistencia y en la inversión del signo de la fotorresistencia.

La disminución de la fotorresistencia al aplicar campo magnético (observada en las figuras 3.17 y 3.18) evidencia que la alineación de espines promovida por el campo favorece el transporte de carga, contrarrestando parcialmente el efecto resistivo (a altas T) o potenciando el efecto conductivo (a bajas T) inducido por la luz. Estos resultados demuestran la competencia entre los mecanismos de transporte fotoinducido y magnetorresistivo.

3.4. Análisis de fotoconductividad

3.4.1. Procedimiento experimental

Para complementar el análisis, se realizaron dos experimentos adicionales.

Primero, para medir el espectro de fotoconductividad (PC), las muestras se enfriaron a una tasa de 2,5 K/min hasta una temperatura fija de $T = 52$ K. Una vez estabilizada, se realizó un barrido de longitud de onda en el rango de 650-200 nm a una tasa de 0,5 nm/s.

Segundo, para corroborar el cambio de signo observado en la fotorresistencia, se realizaron mediciones de resistencia en función del tiempo para la muestra A1 sin campo magnético a temperaturas constantes seleccionadas (290 K, 235 K, 190 K, 145 K, 115 K y 58 K), en función de las características de las curvas observadas en la figura 3.13. El procedimiento consistió en enfriar la muestra hasta la temperatura de interés y, una vez

estabilizada, iluminarla con luz UV de $\lambda = 367 \text{ nm}$. Tras un tiempo considerable, se interrumpió la luz y se continuó registrando la respuesta en oscuridad.

Con los datos del espectro, se calcula la energía en eV como:

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.5)$$

Además, se calcula la PC como:

$$PC = \frac{\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{Dark}}}{\frac{1}{R_{Dark}}} \quad (3.6)$$

Para los espectros a 52 K, se asume que la transición más probable es la indirecta. Asumiendo que la PC es proporcional al coeficiente de absorción óptico, es posible obtener la energía de la banda prohibida indirecta (E_g) [66]. El mejor ajuste por encima del 'onset' de energía se obtiene utilizando una relación lineal: $(PC)^{\frac{1}{2}} \propto (E - E_g)$.

Para las mediciones temporales, se utilizó la misma ecuación 3.6, donde R_{dark} se tomó como el valor de resistencia justo antes de iniciar a iluminar en cada medición.

3.4.2. Espectro de fotoconductividad

En las figuras 3.19 y 3.20 se muestran los espectros de fotoconductividad obtenidos para las muestras A1 y A2 a 52 K. A partir de los parámetros de las rectas ajustadas (utilizando la función de ajuste lineal del programa OriginLab), se determinó un valor de energía de *band gap* de $E_g = (3,2 \pm 0,2) \text{ eV}$ para ambas muestras.

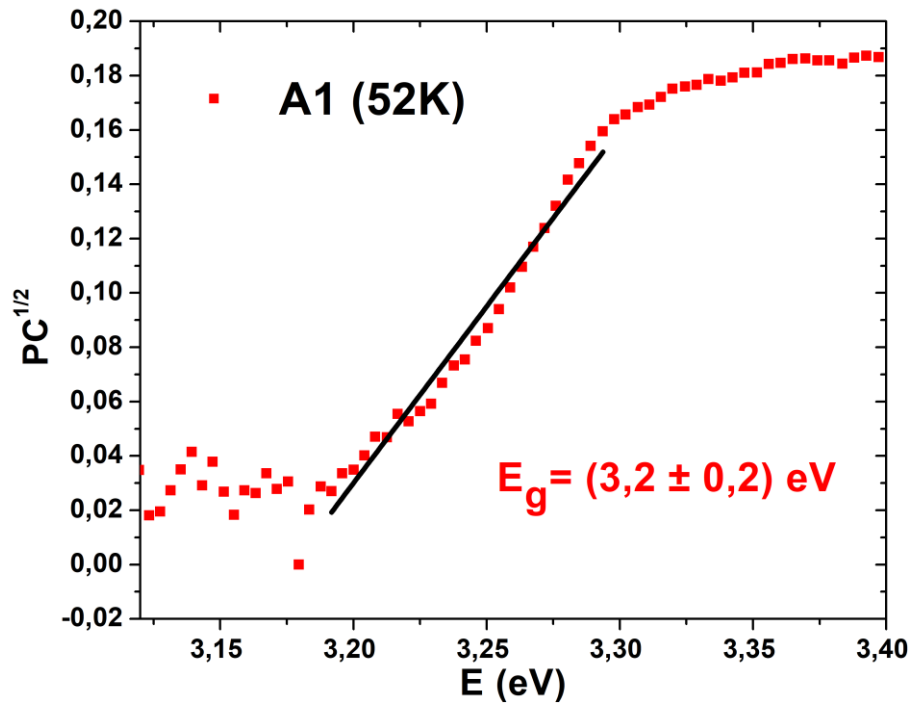


Figura 3.19. Espectro de fotoconductividad para la muestra A1.

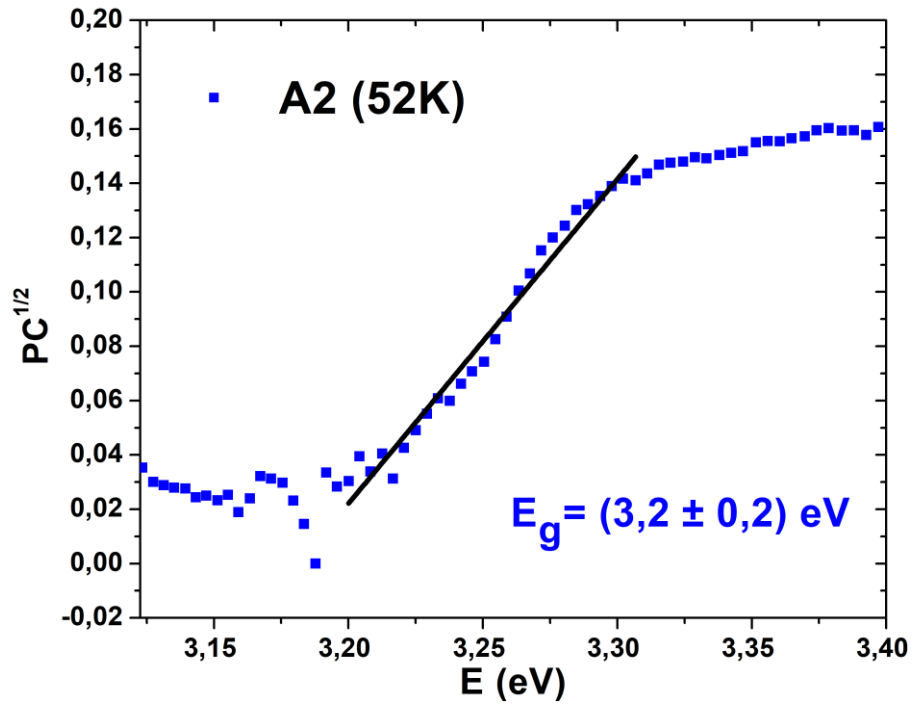


Figura 3.20. Espectro de fotoconductividad para la muestra A2.

3.4.3. Dinámica Temporal de la Fotoconductividad

La figura 3.21 presenta las curvas de PC en función del tiempo para la muestra A1 sin campo magnético. La línea vertical roja indica el encendido de la luz UV y la azul marca el apagado. Los resultados para cada temperatura son:

- **T = 290 K (figura 3.21a):** Temperatura ambiente. Al iluminar, la PC muestra una respuesta inicial cercana a cero, seguida de un incremento gradual hacia valores negativos (aproximadamente -0,025). Tras retirar la luz, la PC continúa aumentando lentamente hacia valores aún más negativos.
- **T = 235 K (Fig. 3.21b):** Próxima a la T_{MI} . Al encender la luz, la PC cae rápidamente a un valor cercano a -0,0075 y continúa disminuyendo más lentamente. Al retirar la luz, la PC se estabiliza y permanece prácticamente constante en un valor negativo.
- **T = 190 K (figura 3.21c):** Temperatura intermedia en el régimen de PR positiva. La iluminación provoca una caída inicial de la PC hasta aproximadamente -0,014. Posteriormente, al retirar la luz, la PC muestra muy poca relajación, manteniéndose casi constante.
- **T = 145 K (figura 3.21d):** Temperatura cercana al cruce, por lo que $PR=0$ (ver figura 3.17, curva roja). Al iluminar, la PC cae instantáneamente a -0,0125, pero luego comienza a aumentar hacia valores positivos. Al apagar la luz, la PC tiende a relajarse hacia cero.
- **T = 115 K (figura 3.21e):** Temperatura en el régimen de PR negativa, la cual es cercana a la transición estructural del STO. La iluminación induce una caída inicial a -0,0075, seguida de un claro aumento hasta alcanzar un valor positivo de 0,0125. Al retirar la luz, la PC decae rápidamente y se estabiliza con oscilaciones alrededor de 0,0025.
- **T = 58 K (figura 3.21f):** Baja temperatura, en el régimen dominado por la interfaz, donde la PR es intensamente negativa. Se observa una respuesta casi instantánea y de gran magnitud: al encender la luz, la PC salta a un valor positivo cercano a 1,3; al dejar de iluminar, decae abruptamente volviendo a cero.

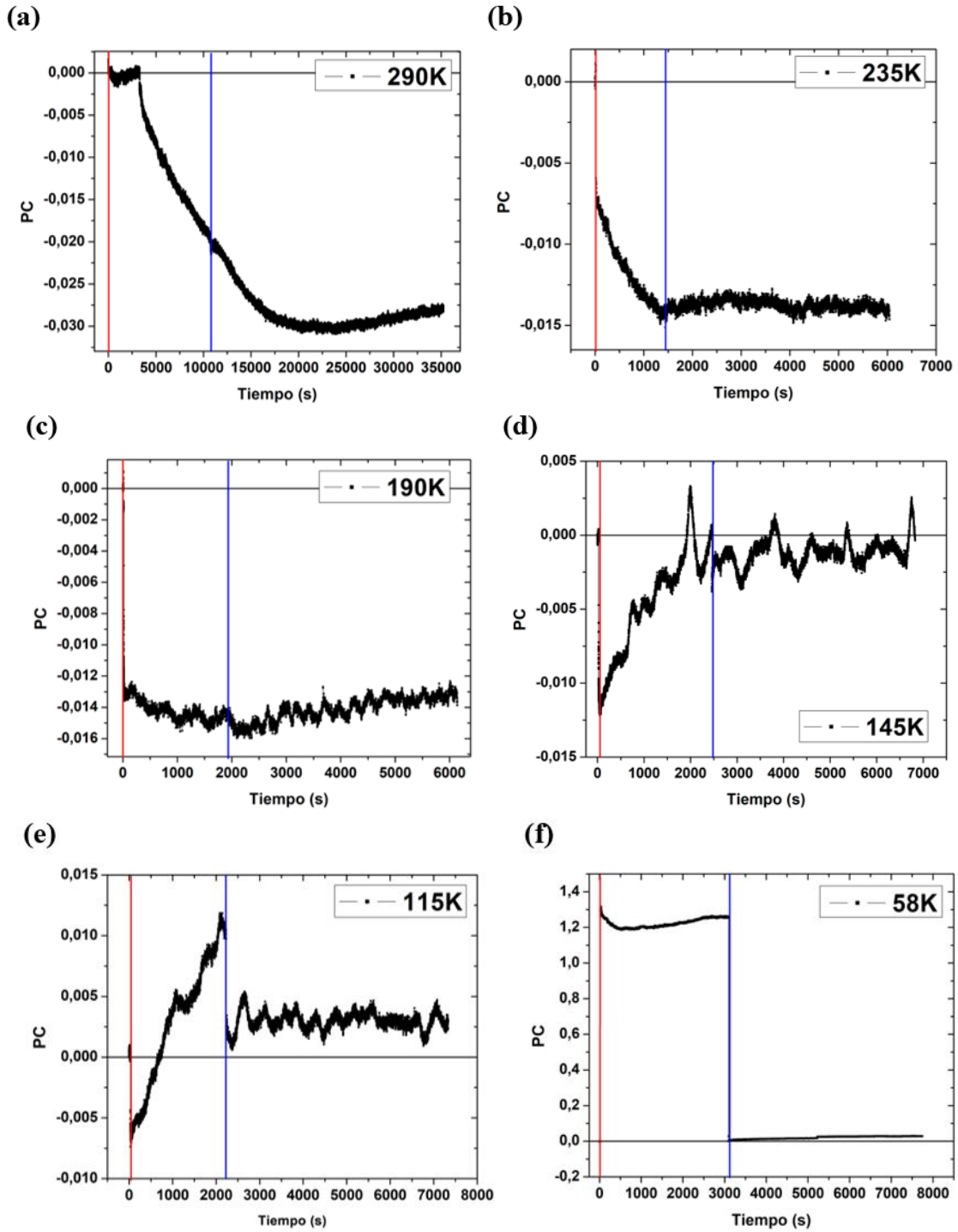


Figura 3.21. PC de la muestra A1 a distintas temperaturas: (a) 290K, (b) 235K, (c) 190K, (d) 145K, (e) 115K, (f) 58K. La línea roja indica cuando se aplica luz y la línea azul indica cuando se retira la misma.

3.5. Discusión

Como se expuso en las secciones anteriores, los resultados experimentales revelan una compleja interacción entre la temperatura, el campo magnético y la iluminación UV en las heteroestructuras ultradelgadas de LSMO/STO. Para explicar estos fenómenos, se propone un modelo de dos canales de conducción eléctrica que contribuyen en forma

simultánea al transporte: uno asociado a la película de LSMO y otro correspondiente a la interfaz que se forma entre el film y el sustrato (LSMO/STO). Este sistema puede modelarse mediante un circuito de dos resistencias conectadas en paralelo, donde la corriente total se distribuye entre ambos caminos de acuerdo con sus respectivas resistencias, favoreciendo el flujo a través del canal donde la resistencia sea menor.

Este comportamiento presenta una dependencia con la temperatura, modificándose la contribución de cada canal a medida que esta varía. En este contexto, el canal predominante se define por las condiciones térmicas y externas del sistema, tales como la aplicación de un campo magnético o iluminación UV. Así, la respuesta global resulta del equilibrio entre los mecanismos de transporte propios del LSMO y los procesos fotoinducidos que tienen lugar en la interfaz con el sustrato.

La figura 3.22 ilustra el diagrama de bandas en la interfaz LSMO/STO, que es clave para comprender la respuesta del sistema bajo iluminación. Cuando el sistema es iluminado con luz UV, los electrones en el STO son excitados desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del mismo y posteriormente son transferidos hacia el LSMO, donde se recombinan con huecos. Este proceso de recombinación produce una disminución de la concentración de portadores positivos en el LSMO, lo que se traduce en un aumento de la resistencia eléctrica del sistema. A altas temperaturas, donde la interfaz mantiene una resistencia elevada, la mayor parte de la corriente sigue circulando a través del canal del LSMO, siendo su contribución dominante al transporte. Esta interpretación se ve reforzada por las mediciones de fotoconductividad en función del tiempo presentadas en la figura 3.21. A temperaturas elevadas (290 K, 235 K, 190 K), la PC muestra una respuesta negativa (es decir, la conductividad disminuye con la luz) y muestra una dinámica lenta con una clara fotoconductividad persistente (PPC) negativa al apagar la luz. Esto es consistente con la dominancia del canal LSMO, donde la recombinación de huecos es el efecto principal, y sugiere que la recuperación del equilibrio de portadores en el LSMO es un proceso lento a estas temperaturas.

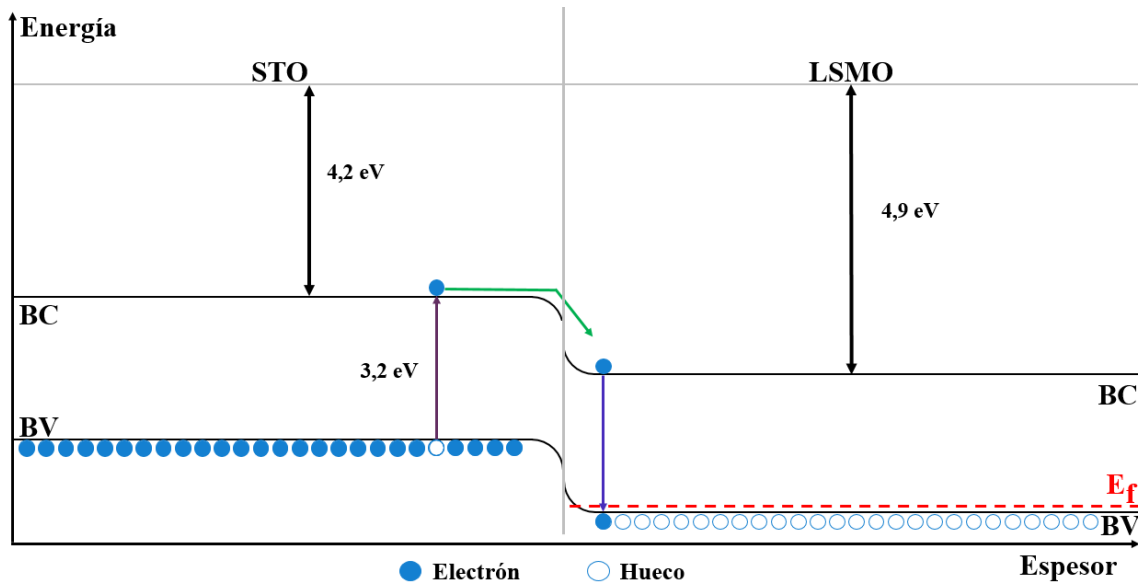


Figura 3.22. Diagrama de bandas de energía en la interfaz LSMO/STO. Se ilustra el mecanismo de excitación fotoinducida de un electrón en la banda de valencia del STO y su posterior transferencia hacia el LSMO.

A medida que la temperatura disminuye, los huecos en el LSMO comienzan a llenarse progresivamente, y la resistencia de la interfaz disminuye debido a la inyección de portadores fotoinducidos desde el STO. Este proceso modifica el equilibrio de cargas en la interfaz y produce una reducción gradual de su resistencia. En este régimen intermedio, ambos canales conducen simultáneamente, de modo que la corriente total se reparte entre ellos. La dinámica observada a 145 K (figura 3.21d), cercana al cruce donde $PR = 0$, refleja esta competencia: una caída inicial negativa, dominada por la recombinación rápida en LSMO, es seguida por un aumento gradual de la PC y la relajación al apagar la luz es relativamente rápida, indicando un equilibrio entre los mecanismos.

Cuando la temperatura desciende aún más, la resistencia del LSMO aumenta abruptamente. En estas condiciones, el transporte pasa a ser dominante por la interfaz LSMO/STO. Este cambio de régimen de conducción se refleja experimentalmente en la inversión del signo de la fotorresistencia, observada en las curvas de las figuras 3.17 y 3.18. Las curvas de PC a bajas temperaturas, 115 K y 58 K, confirman esta dominancia interfacial, mostrando una respuesta predominantemente positiva. Sin embargo, la diferencia en la velocidad y magnitud es notable: a 58 K (figura 2.21f), la respuesta es casi instantánea, de gran magnitud y sin persistencia significativa, mientras que a 115 K (figura 3.21e) es más lenta, de menor magnitud y muestra una pequeña PPC positiva.

Este cambio de régimen se ve favorecido por la transición estructural cúbica-tetragonal del STO, que ocurre en torno a 105 K. Por debajo de dicha temperatura, la

respuesta fotoinducida se intensifica, y este comportamiento puede explicarse a partir de dos mecanismos complementarios.

Uno de ellos es la asistencia fonónica en las transiciones indirectas: los fonones del STO pueden aportar la energía y el momento cristalino necesarios para que un electrón en la banda de valencia alcance la banda de conducción, volviendo la transición indirecta a través de la banda prohibida del STO más eficiente. Este mecanismo es consistente con el valor de *band gap* de $E_G = (3,2 \pm 0,2) \text{ eV}$ determinado experimentalmente (figuras 3.19 y 3.20), el cual coincide con el *gap* del STO [14].

El segundo mecanismo relevante se asocia al doblamiento de la zona de Brillouin que tiene lugar durante la transición estructural cúbica–tetragonal. Como resultado de este doblamiento, la transición originalmente indirecta entre la banda de valencia y la banda de conducción del STO puede transformarse en una transición ópticamente directa, permitiendo que los electrones sean excitados más fácilmente.

En conjunto, estos procesos explican la evolución de la resistencia con la temperatura como la dinámica temporal de la fotoconductividad bajo iluminación UV explican consistentemente la coexistencia de dos canales de transporte y el papel determinante de la interfaz LSMO/STO en la respuesta fotoinducida de las heteroestructuras.

En síntesis, los resultados experimentales apoyan el modelo de dos canales de conducción en paralelo, donde la corriente eléctrica se distribuye dinámicamente entre el film de LSMO y la interfaz LSMO/STO en función de la temperatura y de la iluminación. A altas temperaturas, el transporte está dominado por el LSMO; a bajas temperaturas, por la interfaz, cuya conductividad aumenta al intensificarse los procesos fotoinducidos y al producirse la transición estructural del sustrato. Este análisis permite comprender de manera integral la evolución de la resistencia bajo iluminación UV y explica la inversión del signo de la fotoconductividad observada experimentalmente.

4. Capítulo 4: Conclusiones

En la presente tesis, se fabricaron dos heteroestructuras de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) crecidas epitaxialmente sobre SrTiO_3 (001) (STO) mediante la técnica de Deposición por Láser Pulsado, ambas de un espesor de 3 nm. Una de las muestras (A2) fue sometida a un tratamiento térmico adicional. El objetivo del trabajo fue estudiar el transporte eléctrico y la respuesta fotoconductora de estos materiales ampliamente conocidos en el régimen de espesor ultradelgado, revelando efectos mediados por la interfaz y el sustrato. Los resultados obtenidos no solo validan modelos fundamentales de las manganitas, sino que también abren nuevas perspectivas de investigación.

La caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X confirmó el crecimiento epitaxial de las películas de LSMO sobre el sustrato de STO. Los difractogramas revelaron que los parámetros de red obtenidos para las muestras A1 y A2 fueron de $a_{\text{LSMO}} = 3,917(9) \text{ \AA}$ y $a_{\text{LSMO}} = 3,918(8) \text{ \AA}$, respectivamente. Como estos valores superan el parámetro de red del sustrato de STO ($a_{\text{STO}} = 3,9050 \text{ \AA}$), se concluye que la película de LSMO experimenta una tensión biaxial de tracción biaxial de tracción impuesta por el sustrato. Esta tensión es significativa ya que altera el ángulo de enlace Mn-O-Mn, lo que debilita el mecanismo de Doble Intercambio y resulta en una disminución considerable de la temperatura de transición metal-aislante (T_{MI}) comparada con el material masivo.

Se realizaron curvas de resistencia en función de la temperatura, las cuales revelaron una clara Transición Metal-Aislante en las muestras. A altas temperaturas, el sistema exhibe un comportamiento aislante paramagnético, dominado por el efecto Jahn-Teller (JT) que localiza los portadores de carga. La resistencia aumenta hasta alcanzar un pico que marca la T_{MI} . Por debajo de esta temperatura, el comportamiento metálico ferromagnético que se establece activa el mecanismo de Doble Intercambio (DE), deslocalizando los electrones y resultando en una notable disminución de resistencia. A temperaturas aún más bajas (por debajo de 75 K), se observó un leve aumento de la resistencia en las mediciones.

Al aplicar un campo magnético externo a las muestras, se observó que la T_{MI} se desplaza hacia temperaturas mayores. Esto es debido a que el campo magnético facilita la alineación de los espines, lo que activa de forma prematura el DE y estabiliza el estado ferromagnético a una temperatura superior que en las mediciones sin campo magnético.

Además, la resistencia en el pico disminuyó, es decir, con la aplicación de campo magnético se activa la magnetorresistencia (MR) negativa propia del LSMO.

La cuantificación de la MR mostró un comportamiento predominantemente negativo en todo el rango de temperaturas medidas. Se encontró también que la iluminación UV atenúa la magnitud del efecto magnetorresistivo en ambas muestras.

Al iluminar las muestras con luz UV, se observó que la T_{MI} no experimentó modificaciones significativas. Sin embargo, el valor de resistencia asociado a la T_{MI} aumentó en ambas muestras con la aplicación de luz. Esto se atribuye a la generación de portadores fotoinducidos por la luz UV, que se transfieren a la capa de LSMO y se recombinan con huecos, lo que resulta en un incremento de la resistencia eléctrica del film de LSMO. Asimismo, se identificó una transición adicional en la resistencia eléctrica, la cual se da entre 90 K y 100 K al iluminar con luz UV. Esta transición se encuentra próxima a la temperatura donde se da la transición estructural cúbica-tetragonal del sustrato de STO (~ 105 K), manifestándose como una caída abrupta en la resistencia que no estaba presente en las mediciones en oscuridad.

El análisis de la fotorresistencia (PR) reveló un cambio de signo dependiente de la temperatura. A temperaturas elevadas, la PR es positiva y la conducción se produce predominantemente a través del film de LSMO. A bajas temperaturas, la PR se vuelve negativa, y la conducción pasa a estar dominada por la interfaz LSMO/STO. La disminución de la resistencia interfacial se identifica por debajo de la transición estructural del STO, debido a la asistencia fonónica o al doblamiento de la zona de Brillouin, mecanismos que mejoran la eficiencia de las transiciones electrónicas en el STO. Este análisis también reveló que el campo magnético desplaza la temperatura de cruce de la PR a valores más bajos en ambas muestras, demostrando la competencia directa entre el ordenamiento magnético y los efectos fotoinducidos.

El espectro de fotoconductividad (PC), medido a una temperatura de 52 K, indicó que el *gap* de banda efectivo es de $E_g = (3,2 \pm 0,2) \text{ eV}$ en ambas muestras. Este valor es consistente con el *band gap* indirecto del sustrato de STO, lo que respalda la conclusión de que a bajas temperaturas los efectos dominantes provienen del sustrato.

La evidencia más notable del modelo de dos canales provino de las mediciones de la fotoconductividad en función del tiempo a diferentes temperaturas. A altas temperaturas ($T > 145$ K), se observó una fotoconductividad negativa, lenta y con una fuerte persistencia al apagar la luz, confirmando la dominancia del canal del LSMO y los procesos de recombinación. En contraste, a bajas temperaturas ($T = 58$ K), la respuesta

fue una fotoconductividad positiva, de gran magnitud, instantánea y no persistente, característica de un canal interfacial eficiente. De esta forma, la medición en la temperatura de cruce (145 K) reveló la competencia directa de ambos mecanismos, mostrando una respuesta negativa inicial seguida de un aumento positivo.

Perspectivas a futuro

Este trabajo sienta las bases para realizar investigaciones más profundas en el ámbito de los óxidos funcionales, las cuales se centrarán en la modulación de la interfaz mediante tratamientos térmicos, el estudio de la influencia del sustrato y la expansión a sistemas multicapa funcionales.

Se propone realizar un análisis de mayor profundidad en películas ultradelgadas de LSMO sobre STO, centrándose en el estudio de la modificación de sus propiedades al ser sometidas a distintos tratamientos térmicos y a nuevas variaciones de la presión de oxígeno, analizando su comportamiento de transporte eléctrico en condiciones diferentes a las estudiadas en esta tesis.

Por otro lado, se debe comprobar rigurosamente el rol principal del STO a bajas temperaturas. Para esto, se plantea fabricar películas de LSMO sobre otros sustratos estructuralmente compatibles que no presenten un *band gap* cercano al UV. Actualmente, el grupo se encuentra explorando la combinación de LSMO con MgO.

Por último, se quiere investigar sistemas multicapas, en específico la unión p-n de BaSnO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ sobre SrTiO₃ (BSO/LSMO/STO). Esta configuración combina el carácter *half-metallic* y ferromagnético del LSMO (tipo p) con la alta movilidad electrónica y el carácter semiconductor del BSO (tipo n). El estudio de esta interfaz p-n bajo la influencia de temperatura, campo magnético y radiación ultravioleta permitirá la investigación de fenómenos emergentes. Además, para asegurar la calidad de la unión LSMO/BSO, se deberán realizar caracterizaciones estructurales de alta resolución, utilizando técnicas como XRD, AFM, SEM y EDX. Estos estudios tienen el potencial de dar lugar a la creación de dispositivos optoelectrónicos y espintrónicos multifuncionales.

Referencias

- [1] E. Dagotto, T. Hotta y A. Moreo, «Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation» *Physics Reports*, vol. 344, n° 1-3, pp. 1-153, 4 2001.
- [2] J. Mannhart y D. G. Schlom, «Oxide Interfaces-An opportunity for electronics» *Science*, vol. 327, n° 5973, pp. 1607-1611, 3 2010.
- [3] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa y Y. Tokura, «Emergent phenomena at oxide interfaces» *Nature Materials*, vol. 11, n° 2, pp. 103-113, 1 2012.
- [4] S. Soleimanpour y F. Kanjouri, «First principle study of electronic and optical properties of the cubic perovskite BaSnO_3 » *Physica B: Condensed Matter*, vol. 432, pp. 16-20, 1 2014.
- [5] H. J. Kim, U. Kim, H. M. Kim, T. H. Kim, H. S. Mun, B. G. Jeon, K. T. Hong, W. J. Lee, C. Ju, K. H. Kim y K. Char, «High mobility in a stable transparent perovskite oxide» *Applied Physics Express*, vol. 5, n° 6, p. 061102, 6 2012.
- [6] P. Singh, A. Swartz, D. Lu, S. S. Hong, K. Lee, A. F. Marshall, K. Nishio, Y. Hikita y H. Y. Hwang, «Large-Area Crystalline BaSnO_3 Membranes with High Electron Mobilities» *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 1, n° 7, pp. 1269-1274, 7 2019.
- [7] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez y J. M. Triscone, «Interface physics in complex oxide heterostructures» *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 2, n° 1, pp. 141-165, 3 2011.
- [8] Z. Wu, W. Xing, Y. Zhu y R. Yu, «Atomic and Electronic Structures of the Interfaces between Perovskite $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ and Brownmillerite $\text{SrCoO}_{2.5}$ » *Physica Status Solidi (b)*, vol. 260, n° 3, p. 2200399, 3 2023.
- [9] M. Cardona, «Optical Properties and Band Structure of SrTiO_3 and BaTiO_3 » *Physical Review*, vol. 140, n° 2A, p. A651, 10 1965.
- [10] M. Capizzi y A. Frova, «Optical Gap of Strontium Titanate (Deviation from Urbach Tail Behavior)» *Physical Review Letters*, vol. 25, n° 18, p. 1298, 11 1970.
- [11] P. A. Fleury, J. F. Scott y J. M. Worlock, «Soft Phonon Modes and the 110°K Phase Transition in SrTiO_3 » *Physical Review Letters*, vol. 21, n° 1, p. 16, 7 1968.
- [12] E. Courtens, «Birefringence of SrTiO_3 Produced by the 105°K Structural Phase Transition» *Physical Review Letters*, vol. 29, n° 20, p. 1380, 11 1972.

- [13] M. Kisiel, F. Pellegrini, G. E. Santoro, M. Samadashvili, R. Pawlak, A. Benassi, U. Gysin, R. Buzio, A. Gerbi, E. Meyer y E. Tosatti, «Noncontact Atomic Force Microscope Dissipation Reveals a Central Peak of SrTiO₃ Structural Phase Transition» *Physical Review Letters*, vol. 115, n° 4, p. 046101, 7 2015.
- [14] G. Bridoux, M. Villafuerte, J. M. Ferreyra, N. Bachi, C. A. Figueroa y S. P. Heluani, «Light-induced metal-insulator transition in SrTiO₃ by photoresistance spectroscopy» *Physical Review B*, vol. 92, n° 15, p. 155202, 10 2015.
- [15] M. B. Salamon y M. Jaime, «The physics of manganites: Structure and transport» *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, n° 3, p. 583, 8 2001.
- [16] S. Majumdar y S. V. Dijken, «Pulsed laser deposition of La_{1-x}Sr_xMnO₃: thin-film properties and spintronic applications» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, n° 3, p. 034010, 12 2013.
- [17] H. Chen, Y. Yu, Z. Wang, Y. Bai, H. Lin, X. Li, H. Liu, T. Miao, Y. Kou, Y. Zhang, Y. Li, J. Tang, Z. Wang, P. Cai, Y. Zhu, Z. Cheng, X. Zhong, W. Wang, X. Gao, L. Yin, R. Wu y J. Shen, «Thickness-driven first-order phase transitions in manganite ultrathin films» *Physical Review B*, vol. 99, n° 21, p. 214419, 6 2019.
- [18] H. Jahn y E. Teller, «Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy» *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 161, n° 905, pp. 220-235, 7 1937.
- [19] G. H. Jonker y J. H. Van Santen, «Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure» *Physica*, vol. 16, n° 3, pp. 337-349, 3 1950.
- [20] J. Volger, «Further experimental investigations on some ferromagnetic oxidic compounds of manganese with perovskite structure» *Physica*, vol. 20, n° 1-6, pp. 49-66, 1 1954.
- [21] J. H. Van Santen, G. H. Jonker, J. H. Van Santen y G. H. Jonker, «Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure» *Physica*, vol. 16, n° 7, pp. 599-600, 1950.
- [22] V. M. Goldschmidt, «Die Gesetze der Krystallochemie» *Die Naturwissenschaften*, vol. 14, n° 21, pp. 477-485, 5 1926.
- [23] C. Zener, «Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure» *Physical Review*, vol. 82, n° 3, p. 403, 5 1951.
- [24] P. W. Anderson y H. Hasegawa, «Considerations on Double Exchange» *Physical Review*, vol. 100, n° 2, p. 675, 10 1955.
- [25] J. B. Goodenough, «Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La,M(II)]MnO₃» *Physical Review*, vol. 100, n° 2, p. 564, 10 1955.

- [26] T. Holstein, «Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron» *Annals of Physics*, vol. 8, n° 3, pp. 343-389, 11 1959.
- [27] A. J. Millis, B. I. Shraiman y R. Mueller, «Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ » *Physical Review Letters*, vol. 77, n° 1, p. 175, 7 1996.
- [28] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido y Y. Tokura, «Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ » *Physical Review B*, vol. 51, n° 20, p. 14103, 5 1995.
- [29] H. Fujishiro, M. Ikebe y Y. Konno, «Phase Transition to Antiferromagnetic State in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$)» *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 67, n° 5, pp. 1799-1800, 11 1998.
- [30] Y. Tokura y Y. Tomioka, «Colossal magnetoresistive manganites» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, n° 1-3, pp. 1-23, 10 1999.
- [31] Y. Tokura, A. Urushibara, T. Arima, Y. Moritomo, A. Asamitsu, G. KIDO y N. Furukawa, «Giant Magnetotransport Phenomena in Filling-Controlled Kondo Lattice System: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ » *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 63, n° 11, pp. 3931-3935, 11 1994.
- [32] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao y S. W. Cheong, «Low Temperature Magnetoresistance and the Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ » *Physical Review Letters*, vol. 75, n° 18, p. 3336, 10 1995.
- [33] I. Hamada, R. Shimizu, T. Ohsawa, K. Iwaya, T. Hashizume, M. Tsukada, K. Akagi y T. Hitosugi, «Imaging the evolution of d states at a strontium titanate surface» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, n° 49, pp. 17201-17206, 12 2014.
- [34] J. Heber, «Materials science: Enter the oxides» *Nature*, vol. 459, n° 7243, pp. 28-30, 5 2009.
- [35] X. Lin, G. Bridoux, A. Gourgout, G. Seyfarth, S. Krämer, M. Nardone, B. Fauqué y K. Behnia, «Critical Doping for the Onset of a Two-Band Superconducting Ground State in $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ » *Physical Review Letters*, vol. 112, n° 20, p. 207002, 5 2014.
- [36] A. Spinelli, M. A. Torija, C. Liu, C. Jan y C. Leighton, «Electronic transport in doped SrTiO_3 : Conduction mechanisms and potential applications» *Physical Review B*, vol. 81, n° 15, p. 155110, 4 2010.
- [37] M. C. Tarun, F. A. Selim y M. D. McCluskey, «Persistent Photoconductivity in Strontium Titanate» *Physical Review Letters*, vol. 111, n° 18, p. 187403, 10 2013.
- [38] A. Ohtomo y H. Y. Hwang, «A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface» *Nature* 2004 427:6973, vol. 427, n° 6973, pp. 423-426, 1 2004.

- [39] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Ashcroft Solid State*, 1 ed., 1976.
- [40] F. W. Lytle, «X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate» *Journal of Applied Physics*, vol. 35, nº 7, pp. 2212-2215, 7 1964.
- [41] P. K. Gogoi y D. Schmidt, «Temperature-dependent dielectric function of bulk SrTiO₃: Urbach tail, band edges, and excitonic effects» *Physical Review B*, vol. 93, nº 7, p. 075204, 2 2016.
- [42] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis y G. Borstel, «Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study» *Computational Materials Science*, vol. 29, nº 2, pp. 165-178, 2 2004.
- [43] A. H. Kahn y A. J. Leyendecker, «Electronic Energy Bands in Strontium Titanate» *Physical Review*, vol. 135, nº 5A, p. A1321, 8 1964.
- [44] E. Heifets, E. Kotomin y V. A. Trepakov, «Calculations for antiferrodistortive phase of SrTiO₃ perovskite: hybrid density functional study» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, nº 20, p. 4845, 5 2006.
- [45] W. Meevasana, P. D. King, R. H. He, S. K. Mo, M. Hashimoto, A. Tamai, P. Songsiriritthigul, F. Baumberger y Z. X. Shen, «Creation and control of a two-dimensional electron liquid at the bare SrTiO₃ surface» *Nature Materials* 2011 10:2, vol. 10, nº 2, pp. 114-118, 1 2011.
- [46] R. Di Capua, M. Radovic, G. M. De Luca, I. Maggio-Aprile, F. Miletto Granozio, N. C. Plumb, Z. Ristic, U. Scotti Di Uccio, R. Vaglio y M. Salluzzo, «Observation of a two-dimensional electron gas at the surface of annealed SrTiO₃ single crystals by scanning tunneling spectroscopy» *Physical Review B*, vol. 86, nº 15, p. 155425, 10 2012.
- [47] A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailh  s, R. Weht, X. G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le F  vre, G. Herranz, M. Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barth  l  my y M. J. Rozenberg, «Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃» *Nature* 2011 469:7329, vol. 469, nº 7329, pp. 189-193, 1 2011.
- [48] N. C. Plumb, M. Salluzzo, E. Razzoli, M. M  nsson, M. Falub, J. Krempasky, C. E. Matt, J. Chang, M. Schulte, J. Braun, H. Ebert, J. Min  r, B. Delley, K. J. Zhou, T. Schmitt, M. Shi, J. Mesot, L. Patthey y M. Radovi  , «Mixed Dimensionality of Confined Conducting Electrons in the Surface Region of SrTiO₃» *Physical Review Letters*, vol. 113, nº 8, p. 086801, 8 2014.
- [49] S. McKeown Walker, A. De La Torre, F. Y. Bruno, A. Tamai, T. K. Kim, M. Hoesch, M. Shi, M. S. Bahramy, P. D. King y F. Baumberger, «Control of a Two-Dimensional Electron Gas on SrTiO₃(111) by Atomic Oxygen» *Physical Review Letters*, vol. 113, nº 17, p. 177601, 10 2014.

- [50] R. H. Bube, «Photoconductivity» *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, 12 1999.
- [51] S. M. Sze y K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3 ed., John Wiley and Sons, 2006, pp. 1-815.
- [52] J. I. Pankove y D. A. Kiewit, «Optical Processes in Semiconductors» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 119, nº 5, p. 156Ca, 5 1972.
- [53] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, 1 ed., J. Tauc, Ed., London: Plenum Press, 1974.
- [54] W. Thomson, «XIX. On the electro-dynamic qualities of metals:—Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron» *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 8, pp. 546-550, 12 1857.
- [55] D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K. G. Subhadra y C. S. Sunandana, *Electrical, Electronic and Magnetic Properties of Solids*, vol. 207, Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [56] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer Verlag, 1996.
- [57] D. B. Chrisey y G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, 1994.
- [58] J. E. Greene, *Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies: Techniques, Fundamentals and Devices*, O. Auciello y J. Engemann, Edits., Springer Netherlands, 1993.
- [59] C. I. Zandalazini, M. I. Oliva y J. C. Ferrero, «Pulsed Laser Deposition: Development and Implementation of the Technique of Growth of Multilayers» *Anales AFA*, vol. 27, nº 1, pp. 40-46, 4 2016.
- [60] I. H. Khan, «The Growth and Structure of Single-crystal Films» de *Handbook of Thin Film Technology*, L. I. Maissel y R. Glang, Edits., 1970.
- [61] L. Royer, «Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes» *Bulletin de Minéralogie*, vol. 51, nº 1, 1928.
- [62] B. D. Cullity y S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3 ed., Pearson, 2014.
- [63] S. Grammatikopoulos, S. D. Pappas, D. Trachylis, V. Kapaklis, P. Pouloupoulos, N. Yahya, C. Politis y M. J. Velgakis, «Cu-Induced Crystallization of Si in CuSi Alloyed Films and the Formation of Natural Multilayers by Oxidation» *Journal of Surfaces and Interfaces of Materials*, vol. 1, nº 2, pp. 136-142, 4 2014.
- [64] G. J. Snyder, R. Hiskes y S. DiCarolis, «Intrinsic electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ MOCVD thin films and bulk material» *Physical Review B*, vol. 53, nº 21, p. 14434, 6 1996.

- [65] B. F. Woodfield, M. L. Wilson y J. M. Byers, «Low-Temperature Specific Heat of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ » *Physical Review Letters*, vol. 78, nº 16, p. 3201, 4 1997.
- [66] C. Figueroa, M. Villafuerte, B. Straube, J. Ferreyra, C. Navarro, V. Runco Leal y G. Bridoux, «The role of defects in the persistent photoconductivity of BaSnO_3 thin films» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 35, nº 16, p. 165301, 2 2023.
- [67] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich y J. Chazelas, «Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices» *Physical Review Letters*, vol. 61, nº 21, pp. 2472-2475, 11 1988.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecerle a mi familia. A mis padres, por darme un montón de cariño y apoyarme siempre en todo lo que me propuse. Me dieron una crianza muy linda, y es gracias a ustedes que hoy soy una persona de la que realmente estoy orgullosa. A mi hermano, por quererme siempre y apoyarme en mis malos momentos.

A Rodrigo, que hizo que realizar esta tesis no fuera la tarea tan pesada que me imaginé que sería. Gracias por darme consejos cuando lo necesitaba y por dejarme que haga las cosas a mi tiempo sin nunca presionarme.

A Manuel y a Germán, que siempre estuvieron dispuestos a explicarme todo lo que no entendiera, y que desde que fueron mis profesores en Laboratorio III y IV me inspiraron con su pasión por esta carrera.

A mis amigos, que hicieron que la carrera fuera mucho más llevadera. A Ailén, Flor, Diego, Agus, Anita, Lou, con quienes cursé la mayor parte de la carrera, por lograr que hasta el día más horrible se mejore con alguna de nuestras ocurrencias. A Pablito, Gastón y Mariano, que, aunque no los vea tan seguido en la facultad, logran hacerme reír fácilmente siempre que nos juntamos. A Santi y a Facu, a quienes admiro muchísimo, por transmitir ese amor que sienten y por siempre estar ahí, con predisposición a explicar lo que no entendiera, pero sobre todo a escuchar y aconsejarme en mis dudas sobre el futuro. Gracias a todos por formar parte de mi vida.

A Azu y Lechu, por estar junto a mí en cada paso de esta carrera, durante los momentos difíciles y también durante los momentos lindos. Por evitar muchas veces que me mande macanas y por validar muchas otras veces esas macanas.

A Julia, que hizo que este último tramo sea más ameno. Esta tesis no me daría tanto orgullo si no fuera por todo la ayuda que me brindó, y todo el apoyo y ánimos de seguir que me dio. Gracias por convertirme en alguien tan importante para mí, por darme el lujo de conocerte y por nunca hacerme sentir rara por gustarme la física, por siempre escucharme incluso aunque no sea algo que entiendas demasiado.

A Dani, que fue una parte esencial en todo mi camino, y que siempre logró calmar mis sentimientos de insuficiencia y de no ser capaz de sacar adelante mi carrera. Gracias por valorar mi amor por la física, aun cuando no es tu cosa favorita en el mundo. Gracias por alentarme siempre, y por dejarme estar presente en tu vida.

Gracias al Estado Argentino por darme la oportunidad de realizar mis estudios de forma gratuita.

Por último, agradezco a todos los que me brindaron su apoyo, por más leve que sea, para lograr mis metas.