

Artículo original

Fenómenos interfaciales en multicapas y superredes magnéticas: revisión y perspectivas

Interfacial phenomena in multilayers and magnetic superlattices: review and perspectives

✉ María Elena Gómez^{1,*}, Lorena Marín¹, Carlos William Sánchez², Juan Gabriel Ramírez³

¹ Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física y Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), Universidad del Valle, Cali, Colombia

² Grupo KHIMERA, Departamento de Ciencias Básicas, Fundación Universitaria Católica Lumen Gentium, Cali, Colombia

³ Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

Artículo de posesión para la admisión de María Elena Gómez de Prieto como miembro de Número de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Resumen

En las últimas ocho décadas la comprensión de los mecanismos físicos que ocurren en la superficie límite entre dos materiales diferentes ha estado en constante evolución. Su interés radica en la ruptura de la simetría cristalina y la reducción de la coordinación atómica, las cuales producen modificaciones en el tipo y la ocupación orbital de los átomos en la interfaz. El estudio de los fenómenos interfaciales dio inicio a la ciencia de superficies, cuyo avance ha sido significativo en la medida en que aparecen nuevas y sofisticadas herramientas, tanto para la fabricación controlada de interfaces, como para la caracterización en el rango de la monocapa atómica. El interés se ha centrado no solo en el estímulo científico si no en el tecnológico, sobre todo en el contexto de los dispositivos electrónicos y, más recientemente, en una amplia gama de aplicaciones interdisciplinarias, como las biointerfaces, los detectores y actuadores ultrasensibles de última generación y el mejoramiento de las propiedades tribológicas. En este trabajo presentamos, primero, un contexto histórico de los diferentes fenómenos interfaciales que han ido surgiendo y su influencia en las propiedades que exhiben donde quiera que hay una interfaz, como en el caso de juntas, multicapas y heteroestructuras. Presentamos, asimismo, los avances en los sistemas de superredes magnéticas de importancia en el mejoramiento de la densidad de información de los discos duros, y discutimos sobre los estados interfaciales electrónicos y magnéticos y las nuevas funcionalidades en las interfaces de heterojuntas basadas en óxidos complejos. Por último, resaltamos algunos avances y perspectivas en el campo de la ciencia de superficies.

Palabras clave: Efectos interfaciales; Óxidos complejos; Magnetorresistencia gigante; Interacción de intercambio entre capas; Polarización de intercambio; Materiales multiferroicos.

Abstract

For the past eight decades, understanding the physical mechanisms that occur at the interface between two different materials has been an open question driven by the breaking of crystalline symmetry and the reduction of atomic coordination, which modify the type and orbital occupation of atoms in the interface. Surface science began studying interface phenomena and has advanced significantly thanks to new and sophisticated tools for controlled fabrication and monolayer characterization. This focus has stimulated scientific and technological advancements, especially in the context of electronic devices and a wide range of interdisciplinary applications, such as biointerfaces, next-generation ultrasensitive detectors and actuators, and improved tribological properties. Here we provide a historical context of emerging interfacial phenomena and their influence on properties exhibited in

Citación: Gómez ME, Marín L, Sánchez CW, Ramírez JG. Fenómenos interfaciales en multicapas y superredes magnéticas: revisión y perspectivas. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 47(182):101-121, enero-marzo de 2023. doi: <https://doi.org/10.18257/racefyn.1868>

Editor: Diógenes Campos Romero

***Correspondencia:**

María Elena Gómez;
maria.gomez@correounivalle.edu.co

Recibido: 15 de febrero de 2023

Aceptado: 14 de marzo de 2023

Publicado en línea: 28 de marzo de 2023



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

junctions, multilayers, and heterostructures. We discuss advances in magnetic superlattice systems that enhance the information density of hard drives. We also explore electronic and magnetic interface states, as well as new functionalities in interfaces within heterojunctions based on complex oxides. Finally, we highlight advances and perspectives in surface science.

Key words: Interfacial effects; Complex oxides; Giant magnetoresistance; Interlayer exchange interaction; Exchange bias; Multiferroic materials.

Introducción

Para obtener una interfaz debemos poner en contacto a nivel atómico dos o más materiales diferentes y construir una juntura o una heteroestructura, de tal manera que la región de transición, o interfaz, desempeñe un papel esencial en las propiedades de los materiales en contacto. El origen microscópico de una interfaz se debe a la ruptura de la simetría traslacional del potencial cristalino; los átomos en la interfaz acusan la disminución de los sitios de coordinación de la red e interactúan con los átomos vecinos al otro lado de la interfaz; por ello, dado el entorno asimétrico, los átomos y los electrones en la interfaz no están en una configuración de volumen. Esto quiere decir que, a través de la interfaz, se logra construir fenómenos que no están presentes en los materiales en volumen, los cuales emergen debido a la simetría reducida, la dinámica de la red cristalina, la estructura electrónica y su fuerte interdependencia con propiedades magnéticas, así como las correlaciones que caracterizan a muchos materiales complejos, entre otras. Surge, entonces, el interés científico básico para la comprensión de la física asociada a esta región de transición, lo que ha tenido un papel fundamental en muchas aplicaciones tecnológicas, sobre todo en el contexto de los dispositivos electrónicos, como se evidencia en la revisión hecha por **Tokura** (2006). Citando a Kroemer, Premio Nobel de Física en el 2000, “*se puede decir que la interfaz es el dispositivo*” (**Kroemer**, 2001). Por ejemplo, la distribución de carga en la juntura (interfaz) entre dos materiales semiconductores diferentes, da lugar a las propiedades de rectificación de los diodos, cruciales en componentes de los computadores como la memoria de acceso aleatorio, la llamada RAM (*Random Access Memory*), la cual actúa como un banco de memorias a corto plazo desde donde se puede recuperar información rápidamente, y la memoria del disco duro, donde se almacena información. Desde entonces, como bien lo señalan **Vaz et al.** (2015), ha habido un fuerte incentivo tecnológico en la búsqueda de nuevas propiedades físicas, lo que ha permitido la formación de una comunidad interdisciplinaria en crecimiento que constituye una base poderosa para la investigación científica y la tecnología de fabricación.

Así, las propiedades electrónicas y magnéticas modificadas en las interfaces han dado como resultado nuevas características de transporte de carga, nuevos fenómenos físicos magnéticos y efectos magnetorresistivos, entre otros (**Vaz**, 2012). Detalles de estos fenómenos se pueden encontrar, por ejemplo, en las revisiones de **Dagotto et al.** (2001) y **Vaz et al.** (2015), a algunos de los cuales nos referiremos más adelante.

En esta revisión nos centramos en los fenómenos interfaciales que surgen cuando se depositan en forma de capa delgada dos materiales diferentes con interfaces atómicamente nítidas y coherentes. En primer lugar, presentamos un recuento histórico de las superficies y las interfaces; a continuación discutimos algunos conceptos fundamentales de las multicapas y las superredes y los fenómenos de transporte en los materiales magnéticos, incluida la conducción en multicapas ferromagnéticas; en seguida señalamos las características de los materiales óxidos complejos, subrayando que, dada la gama de óxidos que exhiben diferentes propiedades con un amplio espectro de aplicaciones, nos limitamos a algunos tipos de óxidos: los multiferroicos, las manganitas de lantano dopadas con Sr y Ca, el multiferroico ferrita de bismuto, y el ferroeléctrico titanato de bario. Posteriormente, nos centramos, primero, en los efectos de interfaz en las superredes magnéticas que exhiben el efecto de magnetorresistencia gigante y en sus propiedades fuertemente dependientes de la microestructura de la multicapa en sí y de la interfaz, y en segundo lugar, discutimos los

efectos de interfaz en óxidos complejos, tales como la polarización de intercambio y los compuestos multiferroicos artificiales, resaltando nuestras contribuciones en este campo. Por último, nos referimos a las perspectivas futuras de la ciencia de superficies e interfaces.

Perspectiva histórica

Las superficies y las interfaces se encuentran en sistemas tan simples como una pieza de metal en el vacío, y tan complejos como las células y los organismos vivos. Las superficies definen un límite con el entorno e influyen en las interacciones con ese entorno, manifestándose en fenómenos como la fricción, la lubricación, la corrosión, el desgaste, y otras propiedades tribológicas, cuyo estudio durante la primera mitad del siglo pasado contribuyó significativamente a ensanchar nuestra comprensión del mecanismo que gobierna estos fenómenos y permitió encontrar métodos para controlarlos, dando lugar a avances tecnológicos en la industria automotriz y de la fabricación de maquinaria (**Bowden & Tabor**, 1951). Bowden y Tabor consideraron la atracción molecular como el fenómeno fundamental de la fricción, en tanto que la lubricación ocurre cuando el espesor de la película lubricante es de dimensión molecular.

Podemos ubicar el nacimiento de la ciencia de superficies en la segunda mitad del siglo XX, cuando el interés en la física del estado sólido pasó de estudiar las propiedades de los materiales en bloque a escudriñar en las superficies; desde entonces se ha enfrentado a grandes desafíos, como la caracterización morfológica y estructural de la superficie de un material, posible al visualizar detalles atómicos y manipular moléculas de una superficie. El reto ha sido siempre estar seguros de sondear la superficie de un sólido y no el sólido como tal. El progreso de la ciencia de superficies fue impulsado al inicio por la confluencia de tres factores: la tecnología de ultra alto vacío, denominada UHV (*Ultra High Vacuum*), la tecnología de obtención de materiales monocristalinos en bloque y en forma de capa delgada (películas epitaxiales), y los nuevos conocimientos en la física de la interacción electrón sólido. Los ambientes de UHV permitieron crear y mantener superficies bien definidas (atómicamente planas) y estables y desarrollar nuevos materiales en configuraciones inusuales, como multicapas y superredes de materiales semiconductores, metálicos y magnéticos, todo lo cual contribuyó enormemente a la industria electrónica a partir de la década de 1960. Cabe mencionar aquí que en esa década aparecieron las primeras revistas científicas dedicadas a publicar los resultados de la investigación y los avances tecnológicos en física de superficies y vacío, que hoy ya suman la decena.

Hacia los 80 y 90, el interés en las multicapas y superredes metálicas tuvo un impacto significativo en la investigación del magnetismo, que aumentó enormemente desde el descubrimiento de la magnetorresistencia. Las ventajas que ofrece la presencia de la capa ferromagnética consiste en que sus propiedades son controlables a voluntad mediante un campo magnético externo y su resistividad es sensible a campos magnéticos débiles (incluso en valores pequeños de 50 Oe) a temperatura ambiente. Por esta razón, estas multicapas han sido importantes en la fabricación de sensores ultrasensibles y ultrarrápidos a escala nanométrica, por ejemplo, los biosensores inteligentes. La revisión de **Rizal et al.** (2016) ofrece mayores detalles.

Con base en los conceptos fundamentales de la física de la interacción radiación-materia, se desarrolló entre 1960 y 1980 un amplio y variado conjunto de herramientas de análisis y medición de las energías y las intensidades de la radiación dispersada elásticamente, como la espectroscopía de electrones e iones, y la espectroscopía de fotones en el rango de los rayos X, los infrarrojos, los ultravioleta y los ópticos, lo cual permitió extraer información cualitativa y cuantitativa de la estructura y la geometría atómicas de las superficies y de su composición atómica, por supuesto en superficies libres de contaminación y en condiciones de alto vacío. Una contribución importante que dio seguridad en cuanto a si se observaba o se medía la superficie, y no el volumen del material, provino de la difracción de electrones retrodispersados de baja energía (*Low Energy Electron Diffraction*, LEED), es decir, en el rango de energía de 50 a 500 eV, y los de alta energía (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*, RHEED) en el rango de

energía de 10 a 30 KeV, las cuales permiten determinar el estado cristalino de la superficie de un cristal, puesto que los haces retrodispersados son sensibles a la simetría traslacional de la superficie, y esta es diferente de la del volumen (**Duke**, 1996). En la década de los 70 del siglo pasado se estudió la dispersión inelástica de estos electrones, la cual dio información sobre las excitaciones colectivas de los electrones de valencia, resultado muy importante que permitió determinar, por ejemplo, que el camino libre medio de los electrones dispersados inelásticamente es del orden de décimas de nanómetro, por lo que los electrones que se dispersan elásticamente, o se emiten desde el material, provienen de las capas atómicas superiores, como lo plantea **Duke** (2003).

En el desarrollo de la ciencia de superficies y vacío, denominada ciencia de superficies ‘duras’, cuyos resultados y aplicaciones han dado lugar a tecnologías de computación y comunicación cada vez más rápidas, apareció el ensamblaje de superficies moleculares en la denominada ciencia de superficies ‘blandas’, ensamblaje relacionado con el comportamiento de moléculas orgánicas y polímeros. Ya para finales de la década de los 80 y comienzo de los 90, la investigación en las interfaces blandas abrió el camino al estudio de las interfaces biológicas, y se puso en marcha la “litografía blanda” para el modelado químico de superficies hasta el nivel de dimensiones submicrométricas, como lo señala **Duke** (2003). Asimismo, mediante métodos químicos se comenzó a controlar la precipitación de compuestos inorgánicos simples, lo que permitió crear cristallitos uniformes de tamaño nanométrico. Esta vía de desarrollo de nanopartículas y sus posibles usos y aplicaciones no se considera en esta revisión.

La era de las imágenes de materiales se inaugura en la ciencia de superficies e interfaces a través de la microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) y la de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM), seguidas, unas décadas después, por la microscopía de sonda y por la de barrido de punta (*Scanning Probe Microscopy*, SPM), siendo la primera la microscopía de túnel de barrido (*Scanning Tunnel Microscopy*, STM). A comienzos de la década del 70, **Young et al.** (1971) encontraron electrones que fluyen a través del vacío entre los átomos en una punta metálica y una superficie sólida conductora cercana (**Duke**, 1969); años después se tuvo la capacidad de hacer barridos de voltaje entre la punta y la superficie mientras estaban en una posición, lo que dio lugar a la espectroscopia de túnel (**Feenstra**, 1994). A comienzos de los 80 se ideó el microscopio de efecto túnel, con el cual se obtiene información punto a punto cuando la punta hace un barrido bidimensional y se logran imágenes tridimensionales. Hacia la década de los 90 mediante estas técnicas de SPM se obtuvieron imágenes de resolución atómica de superficies macroscópicas y videos de la dinámica de efectos superficiales que nos permitieron comprender procesos de deposición y crecimiento, de grabado y de reacciones químicas en las superficies, entre otros.

La obtención de imágenes de superficies no conductoras vino unos años después con el microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), que emplea una punta similar a la de la STM, montada en un voladizo laminar elástico, un cantiléver, cuya desviación da una medida de la topografía superficial (**Quate**, 1994). Con este tipo de microscopía se abrió el camino a la observación de superficies de todo tipo de materiales, conductores o no conductores, y se avanzó muy rápidamente en el desarrollo de microscopios enfocados en la obtención de imágenes o mapas de superficies con diferentes propiedades, por ejemplo, el microscopio de fuerza magnética (*Magnetic Force Microscopy*, MFM), útil si la interacción entre punta y superficie de la muestra es entre dipolos magnéticos; el microscopio de fuerza lateral (*Lateral Force Microscopy*, LFM), para los casos en que se ejerce una fuerza lateral sobre el contorno de la punta que causa una torsión en el cantiléver, lo cual es útil para medir variaciones locales de fricción con alta resolución en el estudio de fenómenos tribológicos; la microscopía de fuerza electrostática (*Electrostatic Force Microscopy*, EFM); la microscopía óptica de barrido en campo cercano (*Near-Field Scanning Optical Microscopy*, NSOM), y la microscopía de fuerza química o electroquímica, entre otras. Podemos aseverar que para cada propiedad o interacción se ha diseñado un microscopio de barrido de punta específico.

Es importante recalcar que la interpretación de las imágenes de SPM, STM, AFM, MFM, etc., requiere un cuidado considerable, no solo por la forma de la punta, que debe ser, en principio, de tamaño atómico, sino por las propiedades del material de la superficie a estudiar y su topografía, por lo que debe complementarse con las otras espectroscopias ya mencionadas, que dan cuenta de la estructura cristalina superficial. Actualmente, las técnicas de crecimiento y de caracterización operan simultáneamente y la ciencia teórica de superficies ha avanzado desde el uso de modelos simples hasta la predicción cuantitativa de estructuras y propiedades superficiales.

En cuanto a la determinación precisa de las posiciones atómicas en la interfaz, la herramienta específica es la microscopía electrónica de transmisión con barrido y corrección de aberración transversal (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM), la cual ha permitido visualizar la magnitud de los desplazamientos atómicos a través de la interfaz (Varela *et al.*, 2005). Si, además, la acompañamos con la técnica de espectroscopia de pérdida de energía de electrones a nivel de núcleo (*Electron Energy-Loss Spectroscopy*, EELS), la cual proporciona información química y electrónica local (columna por columna) (Egerton, 2009), podemos obtener información cuantitativa de la distribución atómica en las interfaces. En su revisión de las técnicas de microscopía de alta resolución, Guo *et al.* (2020) discuten cómo los avances en microscopía electrónica han permitido enriquecer el conocimiento en el campo de las interfaces. De todas maneras, son técnicas susceptibles de mejorar que siguen en desarrollo: por ejemplo, los diversos modos de imágenes de resolución atómica de elementos pesados y livianos, que se obtienen al reunir los electrones dispersados en diferentes ángulos, son hoy técnicas poderosas, sobre todo para los materiales óxidos, que permiten determinar los desplazamientos del átomo de oxígeno (Pennycook, 2012). Debe recalcar que existen hoy en día otras herramientas complementarias poderosas para estudiar interfaces, como la espectroscopia sincrotrónica de rayos X y la óptica no lineal.

En lo corrido de este siglo, la ciencia de superficies ha evolucionado hasta convertirse en un campo interdisciplinario de investigación: estudia interfaces líquido-sólido; analiza muestras biológicas frágiles, y es esencial en las tecnologías de fabricación en las escalas micro y nano, etc. También ha tenido un papel importante en el diseño de materiales estructurales y funcionales que ha conducido a numerosas aplicaciones prometedoras en los últimos 50 años. Se ha expandido a nuevas familias de materiales útiles en diferentes campos dinámicos, por ejemplo, las biointerfaces (Tamerler, 2015; Xia *et al.*, 2021). La ciencia teórica de superficies, acompañada del uso de cálculos de primeros principios y el aumento vertiginoso en el poder de cómputo para cálculos y simulaciones, se ha transformado. A partir del uso de modelos simples, se han llegado a predecir de manera cuantitativa estructuras y propiedades superficiales y se ha profundizado en los fenómenos que suceden en la interfaz y en el avance de tecnologías relevantes en campos tan diversos como la electrónica, la biología celular, y el desarrollo de sensores útiles en todos los aspectos de la vida diaria, desde la producción de energía hasta los implantes biomédicos (Allara, 2005). Por ello, hoy la ciencia de superficies se ocupa de campos que incluyen la producción de las plantillas de una nueva generación de chips para el control de máquinas y computadores; el control de la catálisis en reacciones biológicas altamente complejas a temperatura ambiente; el control de procesos electroquímicos en la conversión y almacenamiento de energía, y la comprensión de procesos y dispositivos bioinspirados de aplicación en la medicina regenerativa y restaurativa, el diagnóstico, la terapéutica e, inclusive, en la elaboración de textiles inteligentes. La discusión de estos avances puede consultarse en detalle en la revisión de Duke (2003) y en la presentación de Tamerler (2015).

Puede aseverarse que el control del estado correlacionado de la materia, que ha sido un propósito de la física de la materia condensada, ha permitido una mejor comprensión de los mecanismos subyacentes en las interfaces, del papel que desempeñan las correlaciones de electrones en la aparición de nuevos fenómenos físicos en heteroestructuras y nanoestructuras, y sus actuales y potenciales aplicaciones en dispositivos.

Conceptos fundamentales

Multicapas y superredes

El término superred alude a una multicapa en la que existe una coherencia estructural de largo alcance (mayor que el espesor de una bicapa) a lo largo de la dirección de crecimiento (Schuller, 1994). Esta geometría modifica las propiedades físicas de la superred y se relaciona con la estructura de cada capa y con la calidad de las interfaces. El desorden estructural tolerable depende de la escala de longitud que gobierna las propiedades físicas bajo estudio; éstas varían desde distancias interatómicas, como la interacción de intercambio (0,5 nm), hasta varios cientos de nanómetros, como en la interacción dipolar o la longitud de difusión de espín (alrededor de 70 nm). Los detalles sobre las escalas de longitud para diferentes magnitudes físicas y los rangos de validez de las técnicas de observación y medición las resumen Schuller *et al.* (1999).

Los fenómenos físicos en capas delgadas y superredes se pueden clasificar así: aquellos debidos a efectos de tamaño en las películas, es decir, la restricción geométrica de su espesor; los debidos a efectos de interfaz y de proximidad que ocurren por el contacto entre dos materiales diferentes, y los que se dan por efecto del acoplamiento magnético que ocurre en un material no magnético entre capas ferromagnéticas. Los efectos de superred en sí, se manifiestan en las reflexiones de superestructura en la difracción de rayos X (Schuller, 1980), en propiedades de transporte (Gallego *et al.*, 1994), en fenómenos como la anisotropía magnética perpendicular (PMA), superando la de superficie o interfaz a la anisotropía de forma (Carcia *et al.*, 1985), en el efecto de túnel en las estructuras ferromagneto/aislante/ferromagneto, en la magnetorreflectividad gigante (*Giant Magneto-Reflectivity*, GMRE) (Maksymov, 2016), etc. Es importante recalcar que la GMR y la PMA fueron observadas por primera vez en superredes.

Los principales tipos de imperfecciones estructurales presentes en las superredes son la rugosidad interfacial, o interdifusión, la cristalinidad imperfecta y la orientación cristalina. Una interfaz con rugosidad “parece” una interfaz homogénea, con una función de dispersión promedio dada por la proporción relativa de los constituyentes, siempre y cuando observemos la interfaz a escalas menores que la longitud de coherencia lateral de una sonda en particular. Este concepto es importante cuando queremos medir cuantitativamente la rugosidad interfacial. En un análisis estadístico de imágenes de microscopía de fuerza atómica en películas delgadas de materiales óxidos, se detectó la naturaleza fractal de las interfaces (Ramírez *et al.*, 2004; Ramírez *et al.*, 2006). El análisis cuantitativo de patrones de difracción requiere una comparación con patrones simulados de modelos que consideren, entre otros factores, la estructura de defectos cristalinos en la interfaz (Fullerton *et al.*, 1992).

Fenómenos de transporte en materiales magnéticos

Conducción en metales ferromagnéticos. La conductividad eléctrica en metales está controlada por la movilidad de portadores de carga en la banda de conducción (electrones libres). La teoría cuántica nos dice que la conductividad es proporcional a la densidad de portadores de carga e inversamente proporcional a la probabilidad de dispersión P_{dis} , la cual depende proporcionalmente de la densidad de centros dispersores (iones); es proporcional, asimismo, a la sección eficaz de dispersión, la cual, a su vez, depende de la temperatura (es decir, al cuadrado de la amplitud de la vibración térmica), y lo es también a la velocidad del electrón en la superficie de Fermi. La longitud promedio que recorre el electrón antes de dispersarse se denomina longitud del camino libre medio. Sin embargo, en películas metálicas muy delgadas los electrones son dispersados por las interfaces (con sustrato y superficie u otra capa) antes de ser dispersados por otras partículas atómicas o iones, lo que da como resultado un camino libre menor, e implica que es más difícil para los electrones de conducción viajar a través de películas de capas tan delgadas, lo cual resulta en una resistividad ρ más alta.

La conductividad eléctrica de metales ferromagnéticos (FM) se entiende al representar gráficamente (**Figura 1**) la densidad de los estados electrónicos, $N(E)$, comparada con la energía, E , para los electrones en las bandas 4s y 3d de los metales de transición ferromagnéticos 3d. Se observa en ambas bandas una división para electrones con espín hacia arriba, \uparrow , y para electrones con espín hacia abajo, \downarrow . Con el valor de la energía de Fermi, E_F , las bandas 4s son simétricas, lo que indica que la diferencia en la probabilidad de dispersión de los electrones 4s con espín \uparrow y 4s con espín \downarrow no tiene efecto en la $N(E)$. La $N(E)$ para los electrones 3d con espín \uparrow está completamente llena y llega hasta el nivel de Fermi, en tanto que para los 3d con espín \downarrow está parcialmente llena y se extiende más allá de E_F , lo que indica que la dispersión de los electrones con espín \downarrow es más probable que la de los electrones con espín \uparrow debido al espacio disponible entre las bandas 4s \downarrow y 3d \downarrow . Esta asimetría de la banda 3d es la principal fuente de magnetismo en los metales de transición.

La conductividad en metales ferromagnéticos se explica muy bien con el modelo de dos corrientes dependientes de espín, conocido como modelo de Mott (**Figura 2**), el cual se basa en tres suposiciones: (a) conservación del número del espín, es decir, no se puede esperar ningún cambio en la orientación del espín debido a la dispersión; (b) los electrones s son casi exclusivamente responsables de la conducción; (c) los electrones 4s \uparrow y 3d \uparrow , y 4s \downarrow y 3d \downarrow contribuyen todos a la dispersión y, por lo tanto, a la resistividad ρ (**Thomson, 1857**). La ρ equivalente del material FM es la combinación paralela de las resistividades

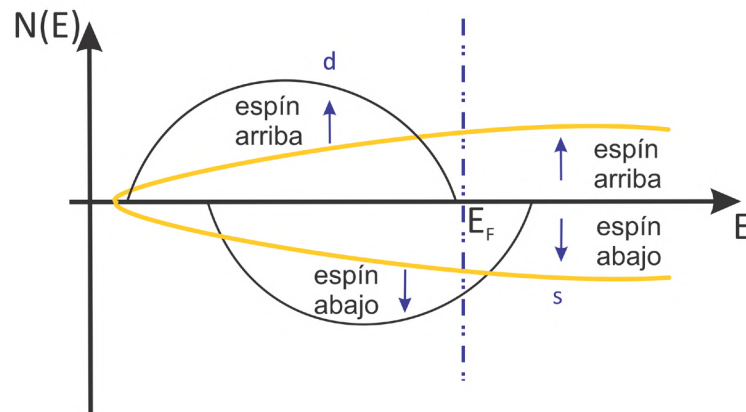


Figura 1. Curva característica de la densidad de estados electrónicos $N(E)$ en función de la energía E para metales de transición ferromagnéticos 3d

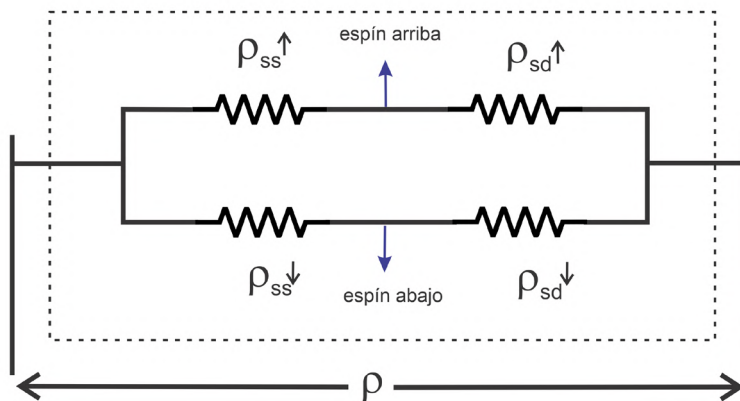


Figura 2. Ilustración del modelo de Mott de dos corrientes que explica la conductividad de los metales de transición ferromagnéticos

asociadas a los electrones con espín hacia abajo ($\rho^\downarrow = \rho_{ss}^\downarrow + \rho_{sd}^\downarrow$) y espín hacia arriba ($\rho^\uparrow = \rho_{ss}^\uparrow + \rho_{sd}^\uparrow$), dada por $\rho^\downarrow \rho^\uparrow / (\rho^\downarrow + \rho^\uparrow)$, siendo r_{ss} y r_{sd} las resistividades debidas a la dispersión de los electrones 4s y 3d, respectivamente. La simetría en la curva de la densidad de estados de los electrones **s** (**Figura 1**) implica que $\rho_{ss}^\downarrow = \rho_{ss}^\uparrow$. La rama inferior es aquella debida a las interacciones entre los electrones 4s \downarrow y 3d \downarrow , mientras que la rama superior es la debida a las interacciones entre sí de los electrones 4s \uparrow .

Conducción en multicapas ferromagnéticas. En las superredes ferromagnéticas aparece el fenómeno de magnetorresistencia gigante (GMR), que como su nombre lo indica, es una resistencia cuyo valor cambia drásticamente cuando se le aplica un campo magnético; generalmente el cambio es mucho mayor (varios órdenes de magnitud en algunos casos) en comparación con el cambio que se observa normalmente en los metales ferromagnéticos y sus aleaciones. Es un efecto mecánico cuántico puro y se observa principalmente en multicapas de materiales ferromagnéticos, como Co, Fe, Ni, y metales no magnéticos, como Cu, Ag, Au, Cr (**Binasch et al.**, 1989). Desde el punto de vista de la física básica, las multicapas FM exhiben fuertes efectos mecánico-cuánticos tales como el acoplamiento espín-espín.

Cuando la capa NM se reemplaza por un aislante como MgO, la estructura así formada se conoce como juntura túnel magnética (*Magnetic Tunnel Junction*, MTJ) (**Ikeda et al.**, 2005), y exhiben el efecto conocido como magnetorresistencia túnel (*Tunnel Magneto Resistance*, TMR) (**Moodera et al.**, 1995). La resistencia eléctrica en estas MTJ varía drásticamente con la variación de la dirección relativa de **M** en la capa FM que, a su vez, es responsable del proceso túnel de electrones de conducción a través de la capa aislante. Las MTJ han sido ampliamente utilizadas como sensores de campo magnético en dispositivos de memoria no volátil y en cabezales de lectura.

Se tienen, asimismo, las junturas túnel basadas en un óxido ferroeléctrico entre electrodos metálicos no magnéticos, en las cuales la conductancia depende fuertemente de la dirección de la polarización ferroeléctrica, son estas las llamadas TER (*Tunnel Electro Resistance*) (**García et al.**, 2009). Nos encontramos aquí con un tipo de sistema interfacial que genera grandes cambios en las propiedades de transporte, originados en la dependencia del potencial eléctrico con respecto a la dirección de polarización ferroeléctrica (**Tsymbal et al.**, 2012). Un dispositivo lógico no volátil utiliza precisamente electrodos ferromagnéticos, como el llamado transistor Mott (**Inoue & Rozenberg**, 2008), en el que se tiene control electrostático de la transición aislante del metal haciendo uso de los grados de libertad ferroeléctrico y ferromagnético (**García & Bibes**, 2014). Las junturas túnel ferroeléctricas (*Ferroelectric Tunnel Junctions*, FTJ) fueron predichas teóricamente por **Esaki et al.** (1971), pero el desarrollo experimental se dio 30 años después, una vez se logró el crecimiento de películas ferroeléctricas de alta calidad con unas pocas celdas unitarias de espesor, lo que permitió la creación de dispositivos de túneles ferroeléctricos, de efecto de campo ferroeléctrico, de conmutación de bajo voltaje y de alta polarización. Una visión detallada sobre los avances recientes en los sistemas interfaciales ferroeléctricos, con énfasis en el control ferroeléctrico de las propiedades electrónicas de los dispositivos interfaciales con interfaces bien ordenadas (películas epitaxiales), lo presenta en su revisión **Vaz et al.** (2021).

Materiales óxidos complejos

Compuestos multiferroicos. Los compuestos que son atractivos desde el punto de vista de la tecnología y la ciencia básica son los materiales multifuncionales, llamados así porque exhiben simultáneamente diferentes propiedades electrónicas potencialmente útiles para aplicaciones prácticas en diferentes dispositivos (**Schmid**, 1973).

Los electrones y los iones son responsables de los efectos de carga, mientras que los espines de los electrones gobiernan las propiedades magnéticas, sin embargo, estos dos grados de libertad se acoplan fuertemente en materiales aislantes. Este acople se remonta a Pierre Curie y lo mencionan Landau y Lifshitz en su libro de texto de física teórica (**Landau & Lifshitz**, 1959): puede existir un fuerte acoplamiento cruzado en los sólidos, es decir, la aparición de magnetización **M** en un campo eléctrico **E**, o el efecto inverso

de la polarización eléctrica P generada por la aplicación de un campo magnético. En un material multiferroico (Schmid, 1994) coexisten los dos tipos de ordenamiento como se puede ver en el esquema de la **figura 3**: el ferromagnético, ordenamiento espontáneo de los momentos magnéticos orbitales y de espín, y la ferroelectricidad, el ordenamiento espontáneo de los momentos dipolares eléctricos. El acoplamiento entre estos dos parámetros de orden (carga y espín) conduce al efecto magnetoelectrico lineal predicho por Dzyaloshinskii (1959), en otras palabras, hay una respuesta magnética a un campo eléctrico, o la modificación de la polarización por un campo magnético.

Las boracitas, ortoferritas y la ferrita de bismuto (BiFeO_3) son probablemente los multiferroicos más conocidos (Asher *et al.*, 1966). La BiFeO_3 en forma de película delgada exhibe un mejoramiento sustancial de sus propiedades multiferroicas (Wang *et al.*, 2003), tema en el que hemos hecho contribuciones importantes (Caicedo *et al.*, 2008; Zapata *et al.*, 2008; Ordóñez *et al.*, 2012). Un nuevo tipo de material multiferroico consiste en heteroestructuras crecidas artificialmente, por ejemplo, combinaciones de óxidos ferromagnéticos con óxidos ferroeléctricos, en cuyas interfaces aparecen fuertes interacciones entre los grados de libertad de carga, de espín, de red, de orbitales y de rompimiento de simetría (Figura 4) según el esquema de Guo *et al.* (2020). En el esquema de Guo cabe resaltar que el estudio de esas interacciones ha sido posible gracias al avance en las diferentes técnicas de observación y de espectroscopia de alta resolución, algunas de ellas ya discutidas, como la microscopía electrónica STEM y la espectroscopia EELS, así como en técnicas ultrasensibles de medición de propiedades, en este caso, magnéticas, dieléctricas, de polarización eléctrica y de conducción, y en técnicas avanzadas de análisis de rayos X, como el sincrotrón, siempre acompañadas con estudios teóricos de cálculo de primeros principios o simulaciones. El desarrollo de las técnicas mencionadas ha contribuido al entendimiento de estas interacciones y su papel en las propiedades que exhiben las heteroestructuras basadas en materiales óxidos complejos.

Los óxidos complejos que estamos analizando cristalizan en la estructura perovskita, de fórmula química ABO_3 , donde A y B son dos cationes de tamaños muy diferentes ($A > B$) y O es el anión oxígeno; la simetría es cúbica, en donde el catión B (en el vértice (0 0 0) tiene coordinación 6, y el catión A en el centro del cubo ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) tiene coordinación 12 y está rodeado por un octaedro de oxígenos (en posiciones del centro de las caras) (Figura 5).

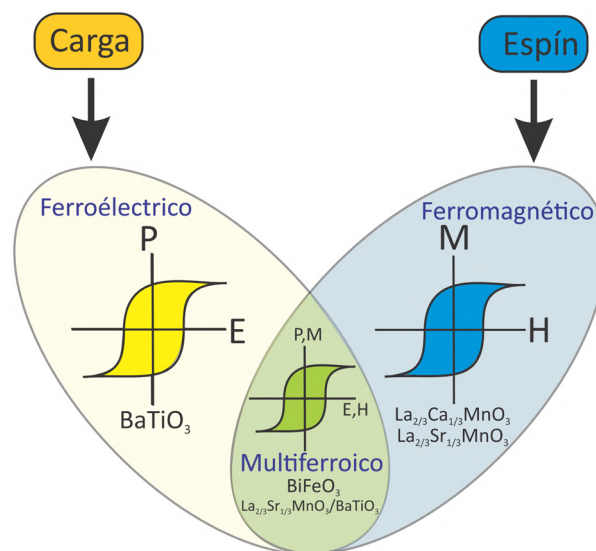


Figura 3. Materiales multiferroicos: cruce del óvalo de materiales ferromagnéticos con el de materiales ferroeléctricos. Se indican los óxidos estudiados que exhiben dichas propiedades. Diagrama basado en Khomskii (2009)

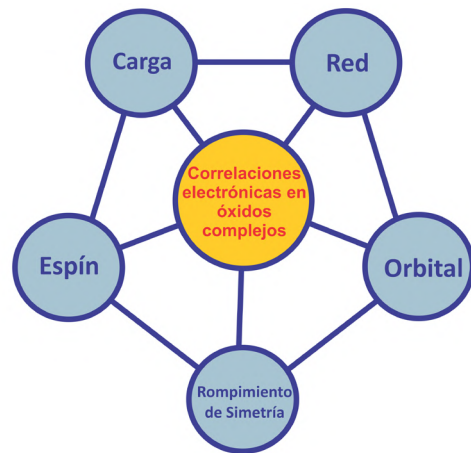


Figura 4. Diagrama que muestra las interacciones electrónicas en óxidos complejos. En el caso de las heteroestructuras aparece, además, el rompimiento de simetría. Esquema basado en **Guo et al.** (2020)

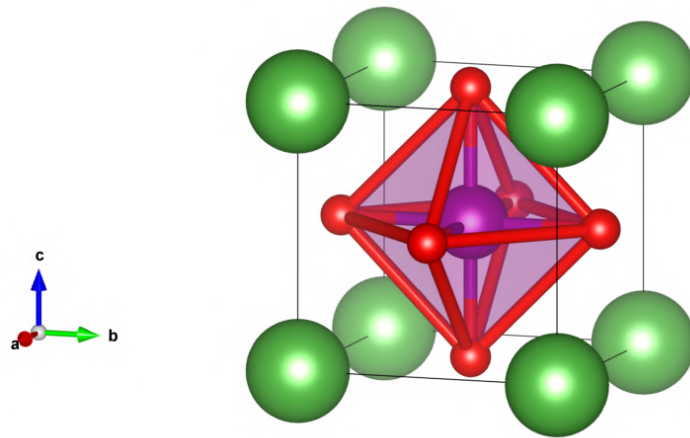


Figura 5. Estructura cúbica de perovskita. Se observa un catione de mayor tamaño en los vértices (La^{+3} , Ca^{+2} , Sr^{+2}), uno de menor tamaño en el centro del cubo ($\text{Mn}^{+3,+4}$), y aniones (O^{-2}) en el centro de las caras. Se indican las posiciones octaédricas del O.

Dada la amplia gama de posibles tamaños de los cationes, la estabilidad estructural de esta simetría cúbica está dada por el factor de tolerancia t , que relaciona los tamaños de los cationes y del anión y debe estar entre 0,75 y 1 (**Goldschmidt**, 1926). Cualquier desviación de la cúbica ideal reduce el número de coordinación de los cationes, causa inclinación de los octaedros y da lugar a diferentes distorsiones de la red cristalina, por ejemplo, a tetragonal (como en el BaTiO_3 a temperatura ambiente) o a romboédrica, como en la BiFeO_3 .

Manganita de lantano dopada $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$). La correlación de las estructuras electrónicas y cristalinas que aparecen en los óxidos complejos de metales de transición dota a estos materiales de una amplia gama de propiedades de transporte de carga, que fueron tema central de la investigación en la física de la materia condensada a mediados del siglo pasado, tales como el efecto de magnetorresistencia colosal (*colossal magnetoresistance*, CMR) asociado con la transición aislante-metal mediada por interacción de doble intercambio (**Zener**, 1951). Específicamente, los sistemas de manganitas dopadas del tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) con estructura cristalina de perovskita, ofrecen materiales ricos en propiedades electrónicas y magnéticas (**Jonker &**

van Santen, 1950) en función del dopaje químico del hueco x mediante la sustitución del lantano trivalente por átomos divalentes (Ca, Sr, Ba), tal como se ve en el diagrama de fases temperatura versus composición x , **figura 6**, para la manganita de lantano dopada con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Allí se observa una fase aislante antiferromagnética ordenada ($x = 0$), LaMnO_3 ; un comportamiento aislante ferromagnético a bajos dopajes ($0 < x < 0,2$); una región de fase metálica ferromagnética ($0,2 < x < 0,5$), con un máximo en la temperatura crítica de 370 K para un dopaje de 0,3; una región de fase antiferromagnética tipo A metálica ($0,5 < x < 0,6$); región antiferromagnética tipo C aislante ($x > 0,6$), así como estados de carga ordenados (CO) y la coexistencia de estados fundamentales en competencia con el aislante antiferromagnético de tipos C y G a dopajes altos (separación de fases) (Moreo *et al.*, 1999; Tokura & Tomioka, 1999). La manganita de lantano dopada con calcio, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, exhibe un diagrama de fases similar, con regiones aislantes y metálicas, ferromagnéticas y antiferromagnéticas, pero sus transiciones están en otro rango de temperatura.

La manganita de lantano dopada con 0,3 de estroncio (LSMO) exhibe una temperatura crítica relativamente alta y tiene una constante de red que permite la epitaxia con muchos otros óxidos, por lo que ha sido empleada ampliamente como capa magnética en estructuras de válvulas de espín de los tipos TMR y GMR. Así, manipulando el estado magnético del sistema se logra el control del transporte de carga, un efecto que ha sido aprovechado para múltiples aplicaciones en dispositivos.

Ferrita de bismuto, BiFeO_3 . La BiFeO_3 es un material multiferroico que se caracteriza por exhibir a temperatura ambiente un ordenamiento ferroeléctrico (con temperatura de transición T_{EC} de 1123 K) y uno antiferromagnético (Néel) (con temperatura de transición T_{N} de 643 K). Es un óxido complejo en el que dominan las interacciones magnéticas de superintercambio que dan lugar al ordenamiento antiferromagnético de tipo G; cada ión Fe^{3+} está rodeado por seis espines antiparalelos ligeramente inclinados, de manera que localmente se tiene un breve momento magnético que se enrolla en una cicloide de espín y conlleva una magnetización total neta de cero. Tiene una estructura de perovskita distorsionada a lo largo de la dirección (111); una alta polarización espontánea superior a $\sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Lebeuglea *et al.*, 2007). Como la BiFeO_3 tiene capas d parcialmente llenas en el sitio Fe^{3+} (y un momento de espín), su ferroelectricidad proviene de forma independiente de los cationes Bi^{3+} . A pesar del origen independiente de los órdenes ferroeléctrico y magnético, la interacción de intercambio también da lugar al acoplamiento magnetoeléctrico (Zheng *et al.*, 2006), aunque los cambios inducidos

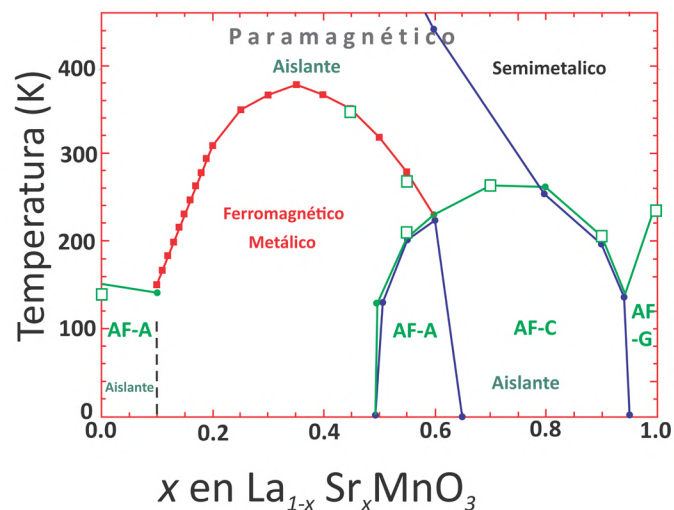


Figura 6. Diagrama de fases de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ resaltando las fases ferromagnéticas y antiferromagnéticas y las fases aislantes y metálicas

por el campo eléctrico en la magnetización son débiles. Mediante voltajes eléctricos se ha podido controlar la resistencia del material y su polarización eléctrica en estructuras de tipo capacitor (Cardona *et al.*, 2019). Además, el acoplamiento magnetoeléctrico se ha podido explorar en heteroestructuras multiferroicas (Domínguez *et al.*, 2012) y en nanopartículas (Carranza-Celis *et al.*, 2019).

Titanato de bario, BaTiO₃. El titanato de bario (BaTiO₃), además de tener un papel en el origen de la polarización eléctrica espontánea en el estado sólido a temperatura ambiente, exhibe propiedades ferroeléctricas, piezoléctricas y optoelásticas de importancia tecnológica (Buscaglia *et al.*, 2020), tiene estructura cristalina tetragonal entre los 278 K y los 393 K, con su momento dipolar a lo largo del eje c; pasa a tener una estructura cristalina ortorrómbica entre los 193 K y los 278 K, con dirección de polarización a lo largo de la dirección [110]_{sp}, la cual cambia a romboédrica a temperaturas por debajo de los 183 K, con polarización a lo largo de [111]_{ps}, en tanto que por encima de los 393 K exhibe una fase paraeléctrica con estructura cristalina de perovskita cúbica centrosimétrica (Shebanov, 1981).

Interfaces en superredes magnéticas: magnetorresistencia gigante

Esta sección se refiere a algunas multicapas metálicas de tipo ferromagnético/no magnético (FM/NM), cuyos efectos en cuanto a la dimensión, la anisotropía magnética asociada con la interfaz F/N, el acoplamiento magnético a través de la capa espaciadora no magnética y los mecanismos de la conductividad dependientes de espín, dependen en gran medida de la microestructura de la multicapa en sí y la de la de las interfaces. Los materiales FM y NM crecen alternativamente con espesores de unas pocas capas atómicas y forman una multicapa hasta alcanzar un grosor total de unos pocos nanómetros. El espesor de la capa NM es crucial para que la superred exhiba el efecto de GMR (Baibich *et al.*, 1988), el cual surge, principalmente, de la dispersión de electrones dependiente del espín en la interfaz FM-NM, y ocurre cuando el espesor de la capa NM es menor que la longitud de difusión del espín. El efecto GMR fue observado por primera vez en superredes de Fe/Cr donde las capas de Fe se acoplan antiferromagnéticamente, efecto que les mereció el Premio Nobel a Albert Fert y Peter Grünberg (Fullerton & Schuller, 2007) por las aplicaciones y avances que significó al aumentar la densidad de información en discos duros y conseguir la miniaturización de las cabezas lectoras.

El efecto de magnetorresistencia tiene un comportamiento oscilatorio con el espesor de la capa NM, cuya explicación en la GMR está relacionada con la dependencia oscilatoria del acoplamiento ferromagnético, o antiferromagnético, entre las capas ferromagnéticas cuando se varía sistemáticamente el espesor de la capa NM, efecto éste conocido como acoplamiento magnético de Ruderman-Kittel-Katsuya-Yoshida (RKKY) (Bruno & Chappert, 1992), el cual se ha observado en diferentes tipos de superredes magnéticas. El modelo que inicialmente se propuso décadas antes para el acoplamiento de intercambio indirecto de momentos atómicos nucleares mediado por electrones de conducción (Ruderman & Kittel, 1954; Kasuya, 1956), se extendió a las multicapas FM/NM. En todo caso, una cuestión clave en el mecanismo de conducción es que tanto la dispersión de los electrones en el volumen como en la interfaz contribuyen a la resistencia. La probabilidad de dispersión de los electrones de conducción en este caso depende en gran medida de la relación entre la orientación del espín de los electrones de conducción 4-s en la capa NM y la dirección del espín magnético de los electrones 3-d en la capa FM.

El efecto GMR consiste en una fuerte disminución de la resistencia cuando se aplica un campo magnético; aparece cuando la interacción de intercambio entre capas conduce a una alineación antiferromagnética de las capas FM de la superred. En la **figura 7a** la dirección de magnetización está representada por las flechas rojas; los espines 4s espín abajo (↓) y espín arriba (↑) (en el esquema serían espín a la izquierda y espín a la derecha) de los electrones de conducción 4s de la capa NM, se ven dispersados por los momentos magnéticos de la capa FM (trayectorias en línea negra), dando lugar a una resistividad ρ^{\uparrow} y ρ^{\downarrow} . En el campo $H=0$ (cuando la magnetización de las capas ferro es antiparalela), la

resistividad equivalente de la superred, denominada ρ_{AP} , es la combinación en paralelo de dos resistividades iguales, cada una expresada como $(\rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow})/2$ (**Figura 7b**). Cuando se aplica un campo externo H (**Figura 7a**), los espines magnéticos de las capas FM adyacentes se alinean en paralelo entre sí; los electrones con espín antiparalelo a los espines magnéticos sufren dispersión; los electrones 4s con espín paralelo pasan sin dispersión a través de la capa FM, y la resistividad equivalente ρ_p es la de ρ^{\uparrow} y ρ^{\downarrow} en paralelo (**Figura 7b**). Esto conduce a una disminución de la resistencia que puede llegar a ser hasta de dos órdenes de magnitud. La magnetorresistencia se mide porcentualmente como el cambio $\Delta\rho$ cuando se aplica el campo, es decir, $\Delta\rho/\rho_p = (\rho_{AP} - \rho_p)/\rho_p$. Así, la magnitud del efecto GMR depende de la diferencia de las resistividades entre los electrones de espín hacia abajo (\downarrow) y los de espín hacia arriba (\uparrow).

La mayoría de los estudios de magneto transporte en superredes metálicas magnéticas se ha realizado con la corriente paralela a las interfaces o corriente en el plano (*current in plane*, CIP). Sin embargo, la geometría en la que la corriente fluye perpendicular a las interfaces, o corriente perpendicular al plano (*current perpendicular to plane*, CPP), ofrece mayor confianza para estudios teóricos, pero las medidas de transporte son difíciles de establecer experimentalmente. En un estudio detallado en superredes de Fe/Cr se busca correlacionar la estructura, la magnetización y el magneto-transporte en geometría CPP indicando que la rugosidad está correlacionada y aumenta acumulativamente a través de la pila de la superred, sin cambios significativos en el acoplamiento antiferromagnético (**Cyrille et al., 2000**): la magnetorresistencia gigante se origina en la dispersión interfacial (**Santamaría et al., 2001**), es decir, la resistividad de saturación está determinada por la longitud de correlación lateral de la rugosidad interfacial, en tanto que la magnetorresistencia gigante está determinada por el ancho de la interfaz, lo que significa que las propiedades de superredes magnéticas están íntimamente relacionadas con la rugosidad interfacial.

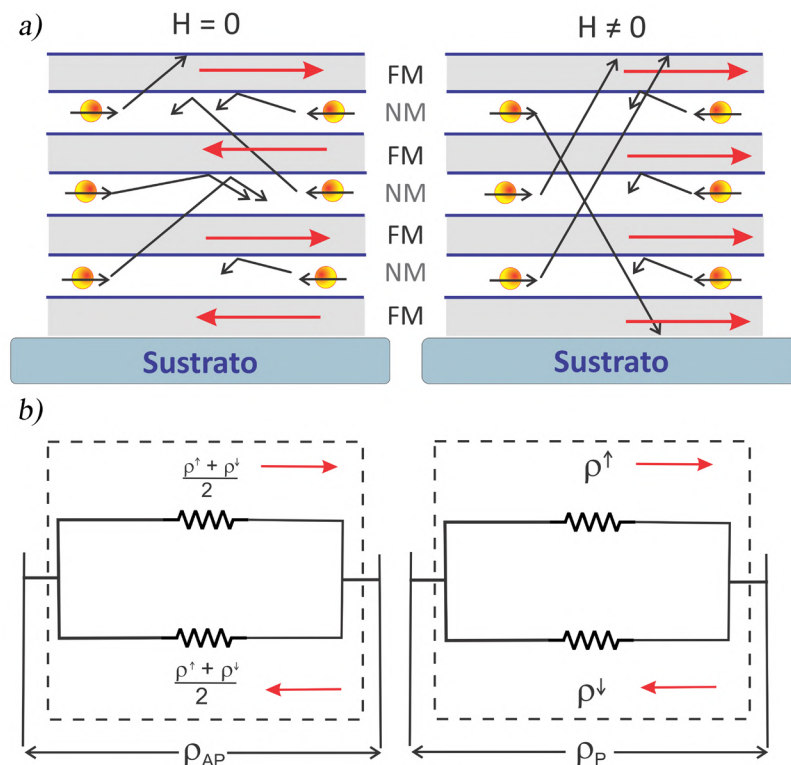


Figura 7. a. Esquema de dispersión de electrones en una superred FM/NM en el campo $H=0$ cuando la alineación es antiparalela y en el campo H . **b.** Esquema de la conducción en una superred FM/NM cuando la alineación entre capas ferro es antiparalela y cuando es paralela

Varios modelos teóricos se han propuesto para describir la estructura electrónica en las superredes y explicar el origen del efecto GMR en las configuraciones CIP y CPP y los mecanismos de la dispersión dependientes de espín en la interfaz FM-NM, pero ninguno ha podido describir el mecanismo completo de los efectos GMR en estas superredes. Sin embargo, el modelo de dos corrientes para metales magnéticos (discutido previamente) aún constituye una base sólida para cuantificar el efecto GMR en multicapas magnéticas. Los detalles del modelo se discuten ampliamente en la revisión de **Rizal et al.** (2016).

Interfaces en óxidos complejos: polarización de intercambio

Las interfaces de óxidos complejos con el ingrediente crucial de la ruptura de la simetría de inversión en la interfaz provee un nuevo escenario para explorar funcionalidades novedosas (**Coll et al.**, 2019) como efecto de la polarización de intercambio (*exchange bias*, EB), entre ellas, el gas de electrones bidimensionales en la interfaz entre dos aislantes y las reconstrucciones reticulares u orbitales en la interfaz entre dos materiales con diferentes simetrías cristalinas.

El fenómeno de interacción de intercambio EB se origina en la presencia de una interfaz entre un material ferromagnético y uno antiferromagnético. Fue descubierto en los años 50 del siglo pasado en nanopartículas de un material ferromagnético (Co) en contacto atómico con los átomos de la capa de material antiferromagnético (óxido de cobalto) que las cubría (**Meiklejohn & Bean**, 1956), pero se ha detectado posteriormente en multicapas de metales de transición ferromagnéticos (Fe, Ni, Co) con sus aleaciones antiferromagnéticas (Fe/MnF₂, Fe/FeF₂, Ni/NiO Co/CoO). El fenómeno en sí se manifiesta con el corrimiento del cero del ciclo de histéresis magnética a lo largo del eje del campo aplicado y se debe a una anisotropía unidireccional creada en la interfaz entre el material ferromagnético (F) y el antiferromagnético (AF) por una interacción de intercambio de los espines FM con los espines AF cuando se enfría hasta por debajo de la temperatura de Néel (T_N) del material AF en un campo magnético aplicado. Los detalles sobre este fenómeno se encuentran en varias revisiones (**Nogues & Schuller**, 1999; **Radu & Zabel**, 2007; **Blachowicz & Ehrman**, 2021) referidos a heteroestructuras FM/AF. En general, también el fenómeno se manifiesta con un aumento del campo coercitivo.

Este efecto ha tenido importancia en la física de la materia condensada y en la industria de dispositivos GMR como los cabezales de lectura de los discos duros, en los cuales la interacción de intercambio FM/AF se ha utilizado para controlar la inversión en las superredes magnéticas FM/N/FM.

Los sistemas de manganita de lantano dopada con Ca (Sr), La_{1-x}Ca_xMnO₃ (La_{1-x}Sr_xMnO₃), la cual exhibe las fases ferromagnética y antiferromagnética con la misma estructura cristalina, son ideales para el crecimiento epitaxial de superredes FM/AF (**Moutis et al.**, 2001). En estudios realizados en superredes epitaxiales de la fase AF La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃ y la ferromagnética La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ (**Prieto et al.**, 2004), se observó que el efecto de la ruptura de simetría es doble, pues al desencadenar nuevas interacciones (la interacción de intercambio) se originan cambios en la estructura magnética de la superred (**Campillo et al.**, 2005), con indicios de que la magnetización y la estructura morfológica y estructural están correlacionadas (**Campillo et al.**, 2006; **Gómez et al.**, 2007), lo que indica que la magnetización de saturación se extiende más allá del límite dado por la interfaz. Sin embargo, las medidas de reflectometría de neutrones polarizados (**Hoffman et al.**, 2009) indican que se desarrolla una capa adicional con una magnetización neta dentro de la primera capa antiferromagnética La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃ en su interfaz con el sustrato SrTiO₃.

En un estudio de las interacciones de intercambio en la interfaz de la manganita de lantano dopada con calcio al poner en contacto la fase ferro con la antiferromagnética (**Marín et al.**, 2010), se evidenció que las propiedades magnéticas, tales como la magnetización de saturación y el campo coercitivo, son influenciadas por el estrés de las películas generado durante el crecimiento y las interacciones magnéticas en la interfaz. Además, se encontró una fuerte dependencia del fenómeno de EB con la relación de volumen de la capa ferro y de la antiferromagnética que conforman la bicapa (**Prieto et al.**, 2012). En todo caso, siguen

abiertas las preguntas sobre la estructura interfacial en multicapas y superredes basadas en óxidos magnéticos complejos y su efecto sobre propiedades como la polarización de intercambio observada en diferentes sistemas de las manganitas de lantano dopadas.

Interfaces en compuestos multiferróicos

Los fenómenos interfaciales también han permitido el control de las propiedades multiferróicas mediante el acoplamiento de diferentes grados de libertad en las interfaces de materiales disímiles (Moreo *et al.*, 1999). Un ejemplo de tales interacciones son los fenómenos de acoplamiento magnetoeléctrico entre materiales ferro o antiferromagnéticos (Vaz *et al.*, 2015) y materiales metálicos. Estas estructuras de tipo capacitor han permitido explorar nuevos efectos que involucran el transporte de vacancias de oxígeno a través de sus interfaces, lo que permite un control de la resistencia eléctrica de la capa ferroeléctrica. Este tipo de dispositivos, conocidos como memristores (Strukov *et al.*, 2008), constituyen en la actualidad un área de investigación intensiva en la línea de dispositivos para computación neuromórfica (Del Valle *et al.*, 2018). Un ejemplo típico de este control se ha observado en capas de Au/BFO/STO:Nb, donde, mediante la aplicación de pulsos eléctricos, se modula la carga en la interfaz y el número de vacancias en el BFO, lo que resulta en cambios persistentes de resistencia de hasta 40 k.

Otros tipos de acoplamiento interfacial se dan mediante el acoplamiento de órdenes de libertad estructurales vía transiciones de fase de primer orden. Estos pueden modificar significativamente un material ferromagnético en su interfaz a nanoescala (De la Venta *et al.*, 2014), logrando cambios en la magnetización de saturación y el campo coercitivo de hasta un 300 %. La figura 8 (tomada de Vaz *et al.*, 2021) presenta ejemplos de los tipos de acoplamiento encontrados en interfaces de materiales óxidos. Los acoplamientos magnetoeléctricos son de particular interés, dadas sus aplicaciones en memorias y dispositivos de control magnético vía campos eléctricos. Según Vaz *et al.* (2015), para lograr este tipo de interacciones se deben tener en cuenta tanto las características de la interfaz como el mecanismo de acoplamiento que se resume a continuación:

- Acoplamiento magnetoeléctrico mediado por tensión o deformación: este se obtiene generando cambios en la anisotropía magnética o en la polarización ferroeléctrica mediante la deformación generada por el efecto piezoeléctrico de un material

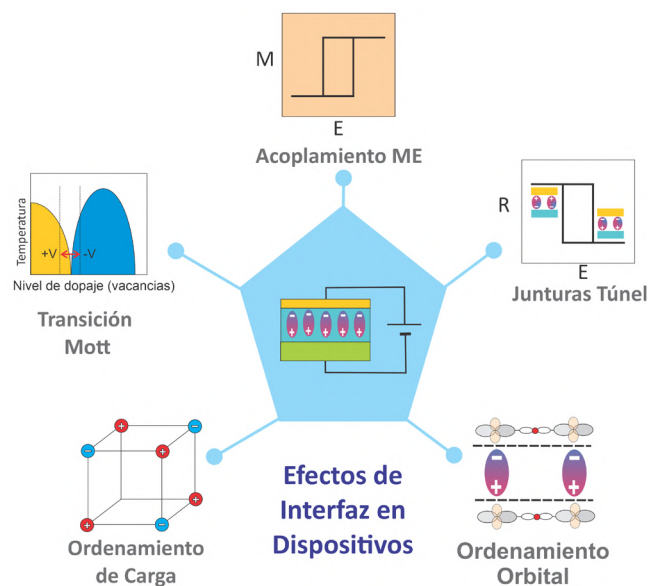


Figura 8. Esquema ilustrativo de las propiedades originadas en fenómenos interfaciales en dispositivos basados en materiales óxidos complejos. Reproducido de Vaz *et al.* (2021) con permiso de AIP Publishing (Reproduced from Vaz *et al.* (2021) with the permission of AIP Publishing)

ferroeléctrico, o a través del efecto de magnetostricción de materiales magnéticos, respectivamente. La interfaz juega el papel crucial de establecer y transmitir la tensión elástica de un subsistema al otro (**Chen et al.**, 2019).

- Acoplamiento magnetoeléctrico mediado por carga: en este contexto, la sensibilidad a la densidad de carga de las propiedades electrónicas y magnéticas de los materiales de óxidos complejos (**Dagotto**, 2005) ha sido prometedora para el control electrostático de los comportamientos magnéticos y electrónicos, por ejemplo, en capas de manganita dopadas en contacto con un ferroeléctrico, en las cuales el cambio en la configuración magnética interfacial produce cambios en el momento magnético y en las sensibilidades magnetoeléctricas.
- Acoplamiento magnetoeléctrico mediado por interacción de intercambio en heteroestructuras multiferroicas: en este se da el acoplamiento de intercambio de los espines antiferromagnéticos de BiFeO_3 con los espines ferromagnéticos de una capa ferromagnética a través del efecto de polarización de intercambio. Así, por ejemplo, el control del magnetismo con campos eléctricos se origina en el acoplamiento de espín que surge en la interfaz de BiFeO_3 con LSMO (**Ramesh**, 2014).
- Reconstrucción electrónica orbital o polarización orbital: se da cuando en la interfaz se modifica la ocupación orbital con respecto a su valor en bloque, o cuando los desplazamientos iónicos no pueden caer bruscamente a cero en una interfaz de un material ferro-eléctrico con uno magnético, lo que abre la posibilidad de acoplamientos multiferróicos.

Las manganitas dopadas del tipo $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) son particularmente interesantes en este contexto porque se puede lograr un control fino de sus propiedades electrónicas mediante el acoplamiento a un material ferroeléctrico. Las heteroestructuras basadas en una capa ferroeléctrica de BaTiO_3 (BTO), depositada sobre una película ferromagnética de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (F-LSMO) BTO/F-LSMO, constituye un sistema multiferróico artificial con aplicaciones potenciales en dispositivos espintrónicos. Sin embargo, hay que tener siempre presente que sus propiedades estructurales y magnéticas están fuertemente correlacionadas. Se ha estudiado el sistema BTO/F-LSMO y la dependencia de sus propiedades estructurales y magnéticas con la estructura cristalina depositándolo sobre sustratos de SrTiO_3 con tres orientaciones cristalinas diferentes (001), (110) y (111) y sobre diferentes sustratos: titanato de estroncio (SrTiO_3), LSAT ($(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0.7}$) y aluminato de lantano (LaAlO_3), todos con la misma orientación pseudocúbica (001) (**Ordóñez et al.**, 2020). En el caso de las bicapas crecidas sobre STO, se observó que la estructura cristalina del BTO estaba influenciada por la orientación del sustrato STO (**Ordóñez et al.**, 2019), lo cual modificó, a su vez, sus propiedades magnéticas, específicamente, el exponente crítico β (cerca del punto crítico) varió de 0,244 para una LSMO/(001)STO a $\beta=0,283$ para BTO/LSMO/ (001)STO, valor cercano al del multiferróico en bloque YMnO_3 con $\beta = 0,271$, el cual exhibe efecto magnetoeléctrico (**Gibbs et al.**, 2011). Esta variación del exponente β no se observó en las orientaciones (110) y (111) del sustrato, mientras que las bicapas BTO/F-LSMO/LAO se deformaron por compresión, las BTO/F-LSMO/LSAT se deformaron débilmente por compresión, y las BTO/F-LSMO/STO por tracción. Magnéticamente, la capa de F-LSMO pasa de una simetría biaxial a una uniaxial en la bicapa BTO/F-LSMO/STO, que se deforma por tracción. Esto indica posibles modificaciones en el acoplamiento magnetoeléctrico en este sistema.

Conclusiones y perspectivas

Los estudios de superficies e interfaces han logrado avances impactantes en el campo científico y tecnológico, lo que ha significado que hoy se tenga la capacidad de hacer crecer, manipular y caracterizar materiales de todo tipo (metales, óxidos, orgánicos) a nivel atómico. Es muy probable que en los próximos años podamos acercarnos a conocer a nivel molecular y atómico el efecto de las correlaciones de electrones y tener control sobre su comportamiento en dimensiones confinadas. También se avizora el mejoramiento de la

medición de las magnitudes físicas que son más débiles, lo que permitirá vislumbrar otras aplicaciones. Sigue siendo un reto encontrar materiales, mecanismos y condiciones para que algunos de los efectos que ya se conocen ocurran a temperatura ambiente, así como entender y, si es posible, descubrir fenómenos interfaciales en materiales orgánicos. La ciencia siempre estará tras la búsqueda de nuevas tecnologías con impacto en las industrias electrónica, de computación, de energía, de equipos para el tratamiento y diagnóstico médico y, en general, de otras tecnologías disruptivas.

En cuanto a las multicapas ferromagnéticas, se continúa avanzando en materiales con magnetorresistencia gigante a temperatura ambiente y fuerte anisotropía magnética en el plano, o perpendicular al plano, en campos magnéticos débiles. Así, estas estructuras y dispositivos basados en multicapas ferromagnéticas continúan siendo de interés para la próxima generación de desarrolladores de tecnologías espintrónicas e, incluso, de ultrasensores y dispositivos biomagnéticos rápidos y ultrasensibles para la detección de cáncer y de muchas enfermedades causadas por bacterias dañinas.

En la familia de las manganitas, las propiedades electrónicas y magnéticas modificadas en las interfaces han dado lugar tanto teórica como experimentalmente a nuevas propiedades de transporte; sin embargo, aún quedan pendientes de una mejor comprensión el mecanismo de acoplamiento entre la carga y espín y su comportamiento en las diferentes fases magnéticas.

Con respecto a las interfaces ferroeléctricas, ha habido un progreso en el control del estado correlacionado de la materia, lo cual ha permitido comprender mejor a nivel fundamental el papel de las interacciones de los electrones en la determinación de las propiedades electrónicas de los materiales. Sigue siendo un reto el lograr nuevas funcionalidades útiles en dispositivos electrónicos capaces de realizar funciones complejas, como interruptores lógicos de baja potencia, operaciones lógicas, memorias lógicas a escala nanométrica y elementos de memorias con comportamiento similar a las neuronas (*neuron-like*).

En cuanto a dispositivos ferroeléctricos, también continúa siendo un reto el transistor de efecto de campo ferroeléctrico, propuesto en una patente por primera vez en la década de 1950, el cual aún debe ajustarse para evitar el filtrado de la polarización de la superficie ferroeléctrica y así estabilizar la ferroelectricidad y la orientación de la polarización ferroeléctrica, como lo discuten en detalle **Vaz et al.** (2021).

Un campo en el que ha habido grandes avances es el de las heteroestructuras basadas en materiales bidimensionales (2D), como el grafeno, los dicalcogenuros y los tricalcogenuros de metales de transición interconectados con ferroeléctricos (**Chu et al.**, 2021). Estas heteroestructuras exhiben una amplia gama de propiedades físicas y químicas, como el pseudoespín en el caso del grafeno (**Meunier et al.**, 2016), así como propiedades magnéticas, ferroeléctricas y ópticas (**Zhao et al.**, 2015; **Li et al.**, 2020; **Samal et al.**, 2020), entre otras.

El diseño de dispositivos multifuncionales con memoria selectiva o autoejecutable está orientado a operaciones más complejas (con las que se busca no competir con la operación de lógica binaria), que permitan simular redes neuronales para la inteligencia artificial o controlar el entrelazamiento cuántico para la computación cuántica. Por ejemplo, se investiga cómo lograr interconectar millones de neuronas y sinapsis artificiales con dispositivos memristores, esto es, óxidos de metales de transición que muestran histéresis en la resistividad (**Coll et al.**, 2019)

En los países en vía de desarrollo, como los latinoamericanos, la investigación en el campo de las multicapas, las superredes y las interfaces para el desarrollo de heteroestructuras, incluidas las bidimensionales, basadas en óxidos complejos, inclusive el grafeno, así como el diseño de dispositivos, tiene un gran potencial en varios laboratorios de investigación que no cabe mencionar aquí. Sin embargo, el desarrollo de propiedades físicas, químicas y estructurales de alta resolución requiere de la colaboración de laboratorios avanzados.

Agradecimientos

Esta revisión recoge los resultados de las investigaciones llevadas a cabo por profesores y estudiantes del Grupo de Investigación de Películas Delgadas de la Universidad del Valle

a lo largo de más de tres décadas. Va para ellas y ellos nuestro agradecimiento. Dichas investigaciones se realizaron en el marco de proyectos financiados por la Universidad del Valle y Colciencias, hoy Ministerio de Ciencia y Tecnología. Agradecemos también a los y las colegas de otros laboratorios avanzados en Colombia y en el exterior, que nos ayudaron a obtener resultados relevantes, algunos de ellos publicados en revistas especializadas y mencionados en esta revisión.

Contribución de los autores

Todos los autores participaron en la concepción del manuscrito y en su elaboración, diseño y escritura.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflictos de intereses.

Referencias

- Allara, D.L. (2005). A perspective on surfaces and interfaces. *Nature*, 437, 638-639
- Asher, E., Rieder, H., Schmid, H., Stossel, H. (1966). Some properties of ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, Ni₃B₇O₁₃I. *Journal of Applied Physics*, 37, 1404
- Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., van Dau, F.N., Petroff, F., Ettiène, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61, 2742.
- Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F., Zinn, W. (1989). Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39, 4828.
- Blachowicz, T., Ehrman, A. (2021). Exchange bias in Thin Films—An Update. *Coatings*, 11, 122.
- Bowden, F. P., Tabor, D. (1951). *The Friction and Lubrication of Solids* (1era ed.). New York: Oxford University Press.
- Bruno, P., Chappert, C. (1992). Ruderman-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling. *Physical Review B*, 46, 261.
- Buscaglia, V., Buscaglia, M.T., Canu, G. (2020). BaTiO₃-based ceramics: fundamentals, properties and applications. En B. W. Wessels, *Encyclopedia of Materials: Technical ceramics and glasses* (pág. 1). Elsevier.
- Caicedo, J.M., Zapata, J.A., Gómez, M.E., Prieto, P. (2008). Magnetoelectric coefficient in BiFeO₃ compounds. *Journal of Applied Physics*, 103, 07E306.
- Campillo, G., Gómez, M.E., Berger, A., Hoffmann, A., Escudero, R., Prieto, P. (2006). Influence of ferromagnetic thickness on structural and magnetic properties of exchange-biased manganite superlattices. *Journal of Applied Physics*, 99, 08C106.
- Campillo, G., Hoffmann, A., Gómez, M.E., Prieto, P. (2005). Exchange bias and magnetic structure in modulation-doped manganite superlattices. *Journal of Applied Physics*, 97, 10K104.
- Carcia, P.F., Meinhaldt, A.D., Sunna, A. (1985). Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures. *Applied Physics Letters*, 47, 178.
- Cardona, A., Arango, I.C., Gómez, M.F., Domínguez, C., Trastoy, J., Urban, C., Sulekar, S., Nino, J. C., Schuller, I.K., Gómez, M.E., Ramírez, J.G. (2019). Resistive switching in multiferroic BiFeO₃ Films: Ferroelectricity vs vacancy migration. *Solid State Communications*, 288, 38.
- Carranza-Celis, D., Cardona, A., Narváez, J., Moscoso, O., Muraca, D., Knobel, M., Ornelas-Soto, N., Reiber, A., Ramírez, J.G. (2019). Control of multiferroic properties in BiFeO₃ nanoparticles. *Scientific Reports*, 9, 3182.
- Chen, A., Su, Q., Han, H., Enriquez, E., Jia, Q. (2019). Metal Oxide Nanocomposites: A Perspective from Strain, Defect, and Interface. *Advanced Materials*, 31, 1803241.
- Chu, J., Wang, Y., Wang, X., Hu, K., Rao, G., Gong, C., Wu, C., Hong, H., Liu, K., Gao, C., Xiong, J. (2021). 2D Polarized Materials: Ferromagnetic, Ferrovalley, Ferroelectric Materials, and Related Heterostructures. *Advanced Materials*, 33, 2004469.
- Coll, M., Fontcuberta, J., Althammer, M., Bibes, M., Boschker, H., Calleja, A., Cheng, G., Cuoco, M., Dittmann, R., Dkhil, B., El Baggari, I., Fanciulli, M., Fina, I., Fortunato, E., Frontera, C., Fujita, S., Garcia, V., Goennenwein, S.T.B., Granqvist, C.G., Grollier, J. (2019). Toward oxide electronics: A road map. *Applied Surface Science*, 482, 1.

- Cyrille, M.C., Kim, S., Gómez, M. E., Santamaria, J., Krishnan, K. M., Schuller, I. K.** (2000). Enhancement of perpendicular and parallel giant magnetoresistance with the number of bilayers in Fe/Cr superlattices. *Physical Review B*, 62, 3361.
- Khomskii, D.** (2009). Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, 2, 20.
- Dagotto, E.** (2005). Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems. *Science*, 309, 257.
- Dagotto, E., Hotta, T., Moreo, A.** (2001). Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Physics Reports*, 344, 1.
- De la Venta, J., Wang, S., Ramírez, J. G., Erekhinsky, M., Valmianaski, I., Schuller, I. K.** (2014). Coupling of magnetism and structural phase transitions by interfacial strain. *Journal of Materials Research*, 29, 2353.
- Del Valle, J., Ramírez, J.G., Rosenberg, M., Schuller, I.K.** (2018). Challenges in materials and devices for Resistive-Switching-based Neuromorphic Computing. *Journal of Applied Physics, Special Topic: New Physics and Materials for Neuromorphic*, 124, 211101.
- Domínguez, C., Ordóñez, J.E., Gómez, M.E.** (2012). Interfacial coupling in multiferroic BiFeO₃ and ferromagnetic La₂/3Sr₁/3MnO₃ thin films. *Journal of Physics: Conference Series*, 935, 012029.
- Duke, C.B.** (1969). *Tunneling in Solids*. New York: Academic Press.
- Duke, C.B.** (1996). Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds. *Chemical Review*, 96, 1237-1259.
- Duke, C.B.** (2003). The birth and evolution of surface science: Child of the union of science and technology. *Proceedings of National Academy of Science*, 100, 3858.
- Dzyaloshinskii, I. E.** (1959). On the Magneto-Electrical Effect in Antiferromagnets. *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 10, 628.
- Egerton, R.F.** (2009). Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Reports on Progress in Physics*, 72, 016502.
- Esaki, L., Laibowitz, R., Stiles, P.J.** (1971). Polar Switch. *IBM. Technical Disclosure Bulletin*, 13, 2161.
- Feenstra, R.M.** (1994). Scanning tunneling spectroscopy. *Surface Science*, 299/300, 965-979.
- Fullerton, E.E. & Schuller, I.K.** (2007). The 2007 Nobel Prize in physics: Magnetism and transport at the nanoscale. *American Chemical Society Nano*, 1, 384.
- Fullerton, E.E., Schuller, I.K., Vanderstraeten, H., Bruynseraede, Y.** (1992). Structural refinement of superlattices from x-ray diffraction. *Physical Review B*, 45, 9292.
- Gallego, J.M., Lederman, D., Moran, T.J., Schuller, I.K.** (1994). Large magnetoresistance with low saturation fields in magnetic/magnetic superlattices. *Applied Physics Letters*, 64, 2590.
- García, V., Bibes, M.** (2014). Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing. *Nature Communications*, 5, 4289.
- García, V., Fusil, S., Bouzehouane, K., Enouz-Vedrenne, S., Mathur, N. D., Barthelémy, A., Bibes, M.** (2009). Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states. *Nature*, 460, 81.
- Gibbs, A.S., Knight, K.S., Lightfoot, P.** (2011). High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃. *Physical Review B*, 83, 094111.
- Goldschmidt, V.** (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, 14, 477.
- Gómez, M.E., Campillo, G., Ramírez, J.G., Hoffmann, A., Guimpel, J.** (2007). Detailed magnetic and structural properties of exchange-biased La_{1-x}CaxMnO₃. *Physica status solidi (c)*, 4, 4181.
- Guo, H., Saghayezhian, M., Wang, Z., Zhu, Y., Zhang, J., Plummer, W.** (2020). Visualizing quantum phenomena at complex oxide interfaces: an atomic view from scanning transmission electron microscopy. *Frontiers of Physics*, 15, 13401.
- Hoffmann, A., May, S.J., Te Velthuis, S.G., Park, S., Fitzsimmons, M.R., Campillo, G., Gómez, M.E.** (2009). Magnetic depth profile of a modulation-doped La_{1-x}CaxMnO₃ exchange-biased system. *Physical Review B*, 80, 052403.
- Ikeda, S., Hayakawa, J., Lee, Y.M., Sasaki, R., Meguro, T., Matsukura, F., Ohno, H.** (2005). Dependence of tunnel magnetoresistance in MgO based magnetic tunnel junctions on Ar pressure during MgO sputtering. *Japanische Journal of Applied Physics*, 44, 1442.
- Inoue, I.H. & Rozenberg, M. J.** (2008). Taming the Mott Transition for a Novel Mott Transistor. *Advanced Functional Materials*, 18, 2289.
- Jonker, G.H., van Santen, J.H.** (1950). Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16, 337.
- Kasuya, T.** (1956). A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener's model. *Progress of Theoretical Physics*, 16, 45.

- Kroemer, H.** (2001). Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks. *Reviews of Modern Physics*, 73, 783.
- Landau, L.D., Lifshitz, E.M.** (1959). *Electrodynamics of continuous media*. Moscú: Fizmatgiz.
- Lebeuglea, D., Colson, D., Forget, A., Viret, M.** (2007). Very large spontaneous electric polarization in BiFeO₃ single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields. *Applied Physics Letters*, 91, 022907.
- Li, Y., Chen, C., Li, W., Mao, X., Liu, H., Xiang, J., Nie, A., Liu, Z., Zhu, W., Zeng, H.** (2020). Orthogonal Electric Control of the Out-Of-Plane Field-Effect in 2D Ferroelectric α -In₂Se₃. *Advanced Electronic Materials*, 6, 2000061.
- Maksymov, I.S.** (2016). Magneto-plasmonic nanoantennas: Basics and applications (Review). *Reviews in Physics*, 51, 36.
- Marín, L., Ramírez, J.G., Gómez, M.E.** (2010). On the magnetic properties of F/AF Ca-doped lanthanum manganite bilayers: Approach to interface effects. *Journal of Physics: Conference Series*, 200, 07206.
- Meiklejohn, W.H., Bean, C.P.** (1956). New Magnetic Anisotropy. *Physical Review*, 102, 1413.
- Meunier, V., Souza-Filho, A.G., Barros, E.B., Dresselhaus, M.S.** (2016). Physical properties of low-dimensional sp²-based carbon nanostructures. *Review of Modern Physics*, 88, 025005.
- Moodera, S., Kinder, L.R., Wong, T.M., Meservey, R.** (1995). Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions. *Physical Review Letters*, 74, 3273.
- Moreo, A., Yunoki, S., Dagotto, E.** (1999). Phase Separation Scenario for Manganese Oxides and Related Materials. *Science*, 283, 2034.
- Moutis, N., Christides, C., Panagiotopoulos, I., Niarchos, D.** (2001). Exchange-coupling properties of La_{1-x}CaxMnO₃ ferromagnetic/antiferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, 64, 094429.
- Nogues, J., Schuller, I.K.** (1999). Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 192, 203.
- Ordóñez, J.E., Gómez, M.E., Lopera, W.** (2019). Effect of induced strain by substrate orientation on magnetic properties in BaTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ bilayers. *Materials Today: Proceedings*, 14, 62.
- Ordóñez, J.E., Marín, L., Rodríguez, L.A., Algarabel, P.A., Pardo, J.A., Guzmán, R., Morellon, L., Magen, C., Snoeck, E., Gómez, M.E., Ibarra, M.R.** (2020). Observation of unexpected uniaxial magnetic anisotropy in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ films by a BaTiO₃ overlayer in an artificial multiferroic bilayer. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 11, 651.
- Ordóñez, J.E., Narváez, J., Gómez, M.E., Lopera, W.** (2012). Angular dependence of the magnetoelectric coefficient on multiferroic BiFeO₃ thin film. *Revista Mexicana de Física*, 58, 97.
- Pennycook, S.J.** (2012). Seeing the atoms more clearly: STEM imaging from the Crewe era to today. *Ultramicroscopy*, 123, 28.
- Prieto, P., Gómez, M. E., Campillo, G., Berger, A., Baca, E., Escudero, R., Morales, F., Guimpel, J., Haberkorn, N.** (2004). Exchange-coupling effect and magnetotransport properties in epitaxial La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃/La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃ superlattices. *Physica status solidi (a)*, 201, 2343.
- Prieto, P., Marín, L., Díez, S.M., Ramírez, J.G., Gómez, M.E.** (2012). Influence of Layer Thickness Ratio on Magnetic Properties in F-La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃/AF-La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃ Bilayers. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 25, 2193.
- Quate, C.F.** (1994). The AFM as a tool for surface imaging. *Surface Science*, 299/300, 980-995.
- Radu, F., Zabel, H.** (2007). Exchange Bias Effect of Ferro-/Antiferromagnetic Heterostructures. En *Magnetic Heterostructures* (Vol. 227, págs. 97-184). Springer Tracts in Modern Physics Book Series.
- Ramesh, R.** (2014). Electric field control of ferromagnetism using multi-ferroics: the bismuth ferrite story. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 372, 20120437.
- Ramírez, J.G., Cortés, A., Lopera, W., Gómez, M.E., Prieto, P.** (2006). Scaling Laws in PZT Thin Films Grown on Si (001) and Nb-Doped SrTiO₃(001) Substrates. *Brazilian Journal of Physics*, 36, 1066.
- Ramírez, J.G., Pérez, F., Gómez, M.E., Prieto, P.** (2004). Statistical study of AFM images on manganite thin films. *Physica Status Solidi C*, 1, S13.
- Rizal, C., Moa, B., Niraula, B.** (2016). Ferromagnetic Multilayers: Magnetoresistance, Magnetic Anisotropy, and Beyond. *Magnetochemistry*, 2, 22.

- Ruderman, M.A., Kittel, C.** (1954). Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review* 96, 99.
- Samal, R., Sanyal, G., Chakraborty, B., Rout, C.S.** (2021). Two-dimensional transition metal phosphorous trichalcogenides (MPX₃): a review on emerging trends, current state and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 2560.
- Santamaría, J., Gómez, M.E., Cyrille, M.C., Leighton, C., Krishnan, K.M., Schuller, I. K.** (2001). Interfacially dominated giant magnetoresistance in Fe/Cr superlattices. *Physical Review B*, 65, 012412.
- Schmid, H.** (1973). On a magnetoelectric classification of materials. *International Journal of Magnetism and Electromagnetism*, 4, 337.
- Schmid, H.** (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162, 317.
- Schuller, I.K.** (1980). New Class of Layered Materials. *Physical Review Letters* 44, 1597.
- Schuller, I.K.** (1994). Recent issues in metallic superlattices. *Solid State Communications*, 92, 141.
- Schuller, I.K., Kim, S., Leighton, C.** (1999). Magnetic superlattices and multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 571.
- Shebanov, L.A.** (1981). X-ray temperature study of crystallographic characteristics of Barium Titanate. *Physica Status Solidi (a)*, 65, 321.
- Strukov, D.B., Snider, G.S., Stewart, D.R., Williams, R.S.** (2008). The missing memristor found. *Nature*, 453, 80.
- Tamerler, C.** (2015). Surfaces and Their Interfaces Meet Biology at the Bio-interface. *The Member Journal of The Minerals, Metals & Materials Society JOM* 67, 2480
- Thomson, W.** (1857). On the electrodynamic qualities of metals: Effects of magnetization on the electric conductivity of Nickel and Iron. *Proceedings of the Royal Society of London*, 8, 546.
- Tokura, Y.** (2006). Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Reports on Progress in Physics*, 69, 797.
- Tokura, Y., Tomioka, Y.** (1999). Colossal magnetoresistive manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200, 1.
- Tsymbal, E.Y., Gruverman, A., García, V., Bibes, M., Barthelemy, A.** (2012). Ferroelectric and multiferroic tunnel junctions. *Materials Research Society Bulletin*, 37, 138.
- Varela, M., Lupini, A.R., van Benthem, K., Borisevich, A.Y., Chisholm, M.F., Shibata, N., Abe, E., Pennycook, S.J.** (2005). Materials characterization in the aberration-corrected scanning transmission electron microscope. *Annual Review of Materials Research*, 35, 539.
- Vaz, C.A.** (2012). Electric field control of magnetism in multiferroic heterostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24, 333201.
- Vaz, C.A., Shin, Y. J., Bibes, M., Rabe, K. M., Walker, F.J., Ahn, C.H.** (2021). Epitaxial ferroelectric interfacial devices. *Applied Physical Review*, 8, 041308.
- Vaz, C.A., Walker, F.J., Ahn, C.H., Ismail-Beigi, S.** (2015). Intrinsic interfacial phenomena in manganite heterostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27, 123001.
- Wang, J., Neaton, J.B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S.B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D.G., Waghmare, U.V., Spalding, N.A., Rabe, K. M., Wuttig, M., Ramesh, R.** (2003). Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*, 299, 1719.
- Xia, D., Li, Q., Zhang, S., Dong, M.** (2021). Editorial: Material Surfaces and Interfaces at the Nanoscale: From Theory to Application. *Frontiers in Chemistry*, 9, 656661.
- Young, R., Ward, J., Scire, F.** (1971). Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region. *Physical Review Letters*, 27, 922-924.
- Zapata, J., Narváez, J., Lopera, W., Mendoza, G.A., Prieto, P.** (2008). Electric and Magnetic Properties of Multiferroic BiFeO₃ and YMnO₃ Thin Films. *IEEE Transactions on Magnetism*, 44, 2895.
- Zener, C.** (1951). Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physical Review*, 82, 403.
- Zhao, W., Ribeiro, R. M., Eda, G.** (2015). Electronic Structure and Optical Signatures of Semiconducting Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets. *Accounts on Chemical Research*, 48, 91.
- Zheng, H., Straub, F., Zhan, Q., Yang, P.L., Hsieh, W.K., Zavaliche, F., Chu, Y.H., Dahmen, U., Ramesh, R.** (2006). Self-Assembled Growth of BiFeO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures. *Advanced Materials*, 18, 2747.