

PELÍCULAS DELGADAS DE MANGANITAS FERROMAGNÉTICAS ($\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$) DEPOSITADAS POR PLD: EFECTO DE LAS CONDICIONES DE CRECIMIENTO

D. A. Granada⁽¹⁾, J. F. Gómez⁽⁴⁾, H. Riascos⁽³⁾, M. H. Medina⁽²⁾, B. Cruz⁽²⁾.

(1) Grupo de Ciencia de Materiales y Tecnología Plasmas, Departamento de Física, Universidad del Tolima, Ibagué, Colombia.

(2) Grupo de Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Tecnológica de Pereira, A.A. 097, Pereira, Colombia.

(3) Grupo de Plasma, Láser y Aplicaciones, Departamento de Física, Universidad Tecnológica de Pereira, A.A. 097, Pereira Colombia.

(4) Grupo de Optoelectrónica, Instituto Interdisciplinario de las Ciencias, Universidad del Quindío, A. A. 25360, Armenia Colombia.

E-mail (autor de contacto): dalagranada@yahoo.es

RESUMEN

Se estudió el efecto de las condiciones de crecimiento sobre las propiedades estructurales y magnéticas de películas delgadas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) crecidas sobre sustratos monocristalinos de SrTiO_3 , por medio de la técnica PLD (Pulsed Laser Deposition). El estudio se enfocó en observar los cambios, en términos de la presión de la cámara, fluencia del láser y temperatura del sustrato. Las películas fueron caracterizadas por difracción de rayos X, microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y magnetización en función del campo aplicado. En los difractogramas se observan máximos atribuidos a la presencia de la fase ortorrómbica de LCMO, así como también reflexiones asociadas al sustrato. Las medidas de difracción insinúan que las películas presentan una mayor orientación cristalográfica para bajos valores de la fluencia del láser. Los difractogramas sugieren la relativamente baja presencia del LCMO para la fluencia más alta (45 J/cm^2) con la menor temperatura de sustrato 550°C , lo cual puede ser correlacionado con la menor cantidad de material que es posible arrancar del blanco. Se obtienen en general, muestras con espesores por debajo de los 150 nm con rugosidades inferiores a 13 nm . Los ciclos de histéresis tomados a 100 K , revelan diferencias en el comportamiento magnético semiblando de las películas, obteniéndose el mayor valor de campo coercitivo (411 Oe) para una fluencia de 9 J/cm^2 y a 610°C . Por lo tanto, a fluencias más bajas y temperaturas mayores del sustrato el ordenamiento preferencial es más efectivo.

Palabras Claves: LCMO, SrTiO_3 , PLD, magnetización,

Abstract

Effects of growth conditions on structural and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) thin films grown on SrTiO_3 substrates using PLD technique (Pulsed Laser Deposition). The study was focused on observing changes in terms of chamber pressure, laser fluence ($9 - 45 \text{ J/cm}^2$) and substrate temperature ($550^\circ\text{C} - 610^\circ\text{C}$). The films were characterized by X-ray diffraction, atomic force microscopy (AFM) and magnetization as a function of applied field. In the XRD peak observed attributed to the presence of orthorhombic phase of LCMO, as well as reflections associated with the substrate. Diffractograms suggest the presence of the LCMO relatively low for the highest fluence (45 J/cm^2) with lower substrate temperature of 550°C , which can be correlated with the amount of material that can be removed from target. In general, samples with thicknesses below 150 nm with roughness below 13 nm , were obtained. The hysteresis loops taken at 100 K , reveal differences in the behavior of soft magnetic films, obtaining the highest value of the coercivity (411 Oe) for a fluence of 9 J/cm^2 and 610°C . Therefore, with lower fluences and higher temperatures the preferential order of the deposited material is more effective.

Key Words: LCMO, SrTiO₃, PLD, magnetization

1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos metálicos vienen siendo objeto de un gran esfuerzo investigativo por parte de los laboratorios científicos en todo el mundo, ya que estos materiales están ligados a algunos de los avances más importantes de los últimos años en el campo de la química-física del estado sólido. Para la realización de este trabajo es de particular interés una familia de perovskitas llamadas Manganitas [$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO)]; debido a su potencial de aprovechamiento tecnológico y además la relevancia desde el punto de vista de investigación básica. La importancia de estos óxidos dentro del área del magnetismo reside en que proporcionan una serie de compuestos isoestructurales con electrones d, que pasan de estar localizados y espontáneamente desmagnetizados a estar deslocalizados y espontáneamente magnetizados [1]. Además, varios estudios relacionados con el orden estructural y magnético llevado a cabo en estos compuestos, permitieron comprobar algunas de las reglas de interacción magnética, como el caso del superintercambio isotrópico, el intercambio antisimétrico y el doble intercambio en el sistema Cation-Anión-Cation. Pero fueron dos acontecimientos recientes los que iniciaron nuevamente el interés científico por el estudio de las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico en este tipo de materiales, el descubrimiento en 1986 por Georg Bednorz y Alex Muller de la superconductividad de alta temperatura en óxidos de Cu con estructuras derivadas de perovskitas [1] y los grandes valores de magnetorresistencia negativa descubiertos en 1993 por Chahara et al. [2,3]. Además las relaciones entre las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas del sistema (LCMO) lo han convertido en objeto de estudio, ya que la transición metal-aislante está relacionada con un cambio en el estado de valencia [4]. La conducción electrónica en las manganitas es afectada por el contenido de oxígeno de las películas, acompañada por la observación de una magnetorresistencia colosal (CMR) [5]. Zhang et al [6], estudian la dependencia del comportamiento magnético con el método de preparación y encuentran variaciones de la magnetorresistencia del 20% cerca a temperatura ambiente para películas depositadas a 500°C, y encontraron deficiencias de calcio y oxígeno en las películas que son correlacionadas con los resultados de magnetorresistencia.

La Deposición por Laser Pulsado (PLD) es una técnica más versátil y poderosa en la producción de películas delgadas, tales como, óxidos en películas delgadas, superconductores de alta temperatura, recubrimientos duros, etc. [7,8] donde uno de los principales objetivos es poder replicar en la capa depositada la estequiometría del blanco utilizado. La literatura evidencia que la selección de las condiciones experimentales durante el proceso de la ablación influye directamente en las propiedades finales del material depositado sobre el sustrato. En la actualidad se reportan diversos estudios en donde se muestra como las características del plasma (tipo de especies formadas, forma de la pluma) y de la película crecida (morfología, tamaño de grano, propiedades de transporte y/o magnéticas, etc.), son determinadas por factores tales como potencia del láser, número de disparos, distancia blanco-sustrato, temperatura del sustrato y presión en la cámara [9-12]. Pérez hace una extensa investigación en manganitas producidas por medio de la técnica de pulverización catódica estudiando las interrelaciones entre las propiedades eléctricas y magnéticas en monocapas y bicapas de LCMO e YBaCuO [13,19]. S. Canulescu estudió el efecto de la fluencia en la deposición del LCMO ferromagnética por PLD. Él considera que la misma está relacionada con la rugosidad obtenida en las películas delgadas y considera que es el principal factor asociado con el desacople de red (lattice mismatch) presente entre el material depositado y el sustrato. [4]

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

El crecimiento de las películas delgadas se realizó por medio de la técnica de deposición por láser pulsado (PLD) a partir de un blanco de LCMO, el cual fue producido a partir de polvos precursores de La_2O_3 , CaCO_3 y MnO_2 con una pureza de 99.5% y combinados bajo la estequiometría $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (manganita ferromagnética) como se reportó anteriormente [3,4]. Para el proceso de ablación se utilizó un láser pulsado de Nd: YAG INDI-30 Spectra Physics, que incide a un ángulo de 45° sobre el blanco, con una longitud de onda de 1064 nm, una energía por pulso de 500 mJ, una tasa de repetición de 10 Hz, una duración de pulso de 9 ns con una distancia blanco sustrato de 15 cm, en una cámara Kurt J. Lesker esférica. La cámara de vacío se evacuó usando una bomba mecánica seca modelo ACP 28 a una velocidad de 140 L/s y una bomba turbo molecular Alcatel a 280 L/s. En la Fig. 1(a) se muestra un esquema del sistema de deposición y en la Fig. 1(b) se muestra una fotografía de la pluma creada durante la deposición.

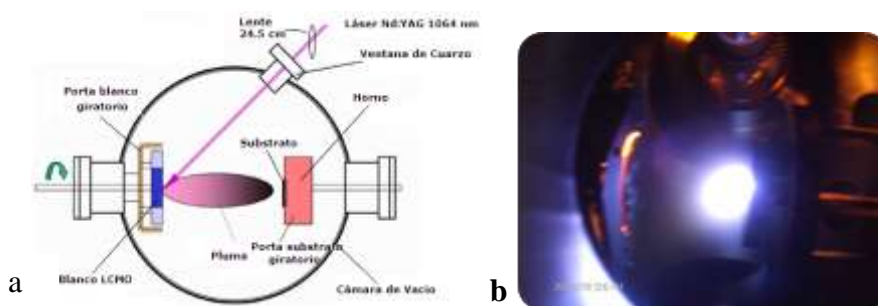


Fig 1(a). Esquema experimental del sistema de Deposición por Láser Pulsado (PLD). **(b)** Imagen del proceso de deposición.

En la deposición por láser pulsado (PLD), el láser incide sobre el blanco obteniéndose una pluma, como se muestra en la Fig. 1(b), que contiene el material que va a depositarse sobre el sustrato de SrTiO_3 (001), formándose así la película delgada. El tiempo de deposición fue de 20 minutos correspondientes a un espesor de aproximadamente 30 nm según medidas de perfilometría. Con el objeto de establecer el efecto de las condiciones de crecimiento se variaron tres parámetros importantes, la temperatura del sustrato (500°C , 550°C , 650°C), la presión (180, 200 y 400 mTorr), además teniendo en cuenta que un 20% de la energía incidente del láser se pierde en la ventana de la cámara la fluencia del láser fue ajustada a valores de 9, 16, 45 J/cm^2 (ver tabla 1). Las especies del plasma inducido por el láser y producido sobre el LCMO se caracterizaron in-situ mediante la técnica de espectroscopia de emisión óptica (EOS). Para el análisis del plasma se utilizó un espectrógrafo (Triax 550, Jobin Yvon-Spex) equipado con una cámara CCD acoplada a un computador. Para la detección de la luz emitida se usó una fibra óptica (2 mm de diámetro) acoplada, en uno de sus extremos, a una ventana de boro-silicato de la cámara de vacío y en el otro al espectrógrafo.

La identificación de las especies producidas en el plasma se hizo a partir de la base de datos de Nacional Institute of Standards and technology (NIST). El espesor de las películas se determinó mediante perfilometría con un Dektak 8000 de punta de diámetro de 12.5 μm . La estructura cristalina de las películas fue estudiada por difracción de rayos x con un Rigaku RU-300 series, que usa un blanco de Cu a una longitud de onda 1.5418 nm. La morfología de la película fue estudiada a partir de microscopía de fuerza atómica con un Nanoscope III de Veeco. La caracterización magnética se realizó por medio de magnetización en función del campo aplicado (M vs H) y magnetización en función de la temperatura (M vs T) a través de un PPMS (Physical Property Measurement System).

Tabla.1 Parámetros experimentales para el sistema LCMO. Valores utilizados para las variaciones de temperatura, presión y fluencia.

Variación de Temperatura			
Muestras	Temperatura [°C]	Fluencia [J/cm ²]	Presión [mTorr]
A1	500	45	200
C1	610	9	200
Variación de Presión			
Muestras	Temperatura [°C]	Fluencia [J/cm ²]	Presión [mTorr]
A1	500	45	200
D1	550	16	400
Variación de Fluencia			
Muestras	Temperatura [°C]	Fluencia [J/cm ²]	Presión [mTorr]
A1	500	45	200
B1	550	16	200

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

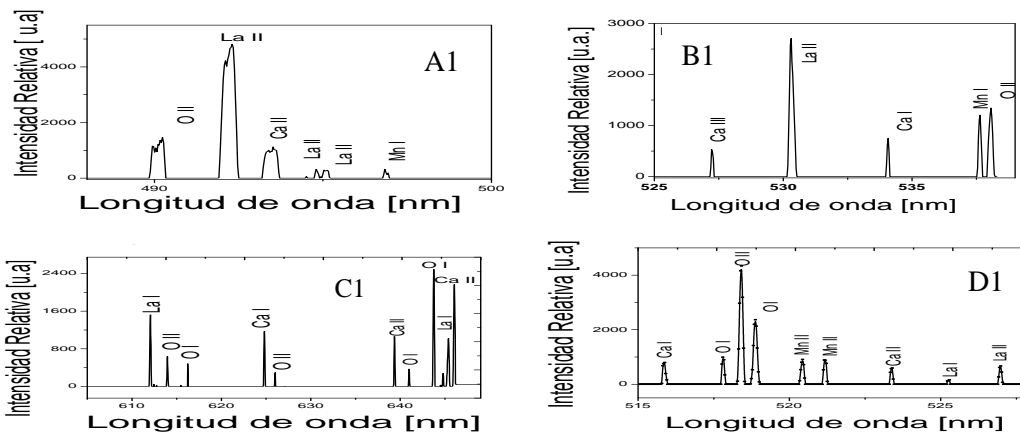


Figura 2. Espectros de emisión óptica durante la ablación láser de un blanco de LCMO. La figura corresponde a las muestras A1, B1, C1 D1.

La fig. 2 muestra los resultados de la espectroscopia de emisión óptica en el rango de 515 nm a 650 nm sobre la pluma, tomados durante el proceso de crecimiento; que permiten observar los picos de emisión atómica del La, Ca, Mn, O, en sus diferentes estados de ionización.

A partir de los difractogramas de rayos X, (ver fig. 3 y 4), se pudo comprobar que las películas de LCMO pertenecen al sistema $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ en una estructura ortorrómbica. Esta estequiometría está dentro del rango del calcio, correspondiente al sistema ferromagnético. En la tabla 2-A se muestran los tipos de estructura formada por el SrTiO_3 y LCMO identificados por el Software EVA, en donde encontramos que la película A1 de LCMO presenta estructura ortorrómbica, mientras que el sustrato presenta una estructura cúbica. Para los demás difractogramas se hace un análisis similar al realizado para las muestra A1. El parámetro de red del LCMO (a) corresponde a una estructura tipo perovskita, la cual se puede aproximar a una disposición cúbica, con un parámetro de red asociado al del sustrato (a_p).

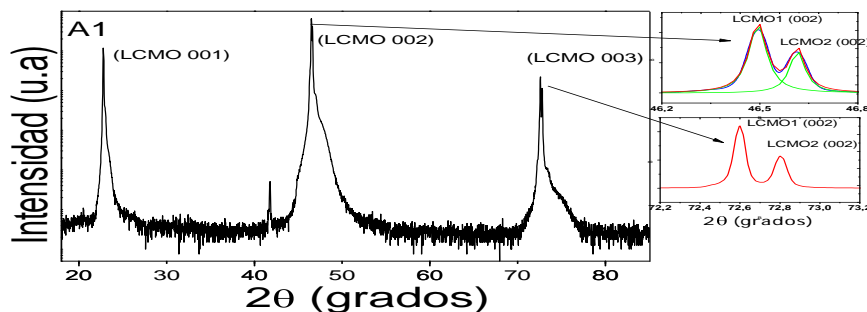


Figura 3. Patrón de difracción tomado a ángulo rasante, para la película A1 de LCMO.

A partir de los valores obtenidos podemos observar que en la película A1 se obtiene un valor de a similar al parámetro de red del sustrato $a \approx c \approx a_p$, donde el parámetro b (corresponde a la dirección de crecimiento) es aproximadamente el doble, $b \approx 2a_p$, lo cual se encuentra en acuerdo con las distorsiones de red asociado al efecto Jahn-Teller. Estos resultados están aproximados a los reportados por de Santis et. al; aunque en ese caso ellos reportan que $a \approx \sqrt{2}a_p$ [20]. Por lo tanto, en este caso para la película A1 se obtiene una orientación con respecto al eje b sin presentarse un efecto de tensión en la frontera sustrato-película [4].

Tabla 2-A) Estructura cristalina y parámetro de red de la película de LCMO A1 y del sustrato identificados con la ayuda del software EVA. **B)** Parámetros de red para la película de LCMO D1 a_p es el parámetro de red del SrTiO_3 .

A				B		
<i>La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃</i>		<i>SrTiO₃</i>		Pico	$a \approx c$	$b \approx 2a_p$
Ortorrómbica		Cúbica				
$a = 0.39114 \text{ nm}$	$\text{Alpha} = 90.000$	$a_p = 0.3905 \text{ nm}$	$\text{Alpha} = 90.000$	1	0.38467	0.76926
$b = 0.7406 \text{ nm}$	$\text{Beta} = 90.000$	$a_p = 0.3905 \text{ nm}$	$\text{Beta} = 90.000$	2	0.38434	0.77228
$c = 0.39114 \text{ nm}$	$\text{Gamma} = 90.000$	$a_p = 0.3905 \text{ nm}$	$\text{Gamma} = 90.000$			

En la Fig. 4 se aprecia simultáneamente el patrón de difracción de rayos X para el sustrato de STO y las películas delgadas de LCMO A1, B1, C1 (ver Tabla 1). El gráfico muestra un crecimiento preferencial en la dirección 001, correspondiente a una estructura pseudo-cúbica tipo perovskita, con un parámetro de red de $(0.385 \text{ nm} \pm 0.01)$ muy cercano al reportado para este tipo de material en volumen [14]. No obstante, se observan diferencias entre los dos patrones debidos posiblemente a la variación de las condiciones experimentales (Presión, Temperatura y Fluencia), [1, 10 y 15]. En la fig. 4 el espectro A1 es tomado a ángulos rasantes con el objeto de verificar que efectivamente corresponde al LCMO ya que no se observa la contribución del sustrato. Al comparar los difractogramas con el correspondiente al del sustrato (comparación del pico principal) se evidencia un crecimiento con mayor orientación del LCMO depositado para la película C1; que corresponde a la película crecida a mayor temperatura y menor valor de fluencia.

La morfología de las películas se estudió por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM); como se muestra en la figura 5. Utilizando el software de procesamiento del Nanoscope se pudo obtener los valores correspondientes al porcentaje de rugosidad, área de cobertura, rugosidad, rugosidad media y altura máxima, los cuales son mostrados en la tabla 3. El análisis de las imágenes de AFM tomadas a las películas de LCMO mostró que la muestra C1 (con la menor fluencia y mayor temperatura del sustrato) presenta menor rugosidad, una mayor área de cobertura y altura máxima por debajo de los 150 nm.

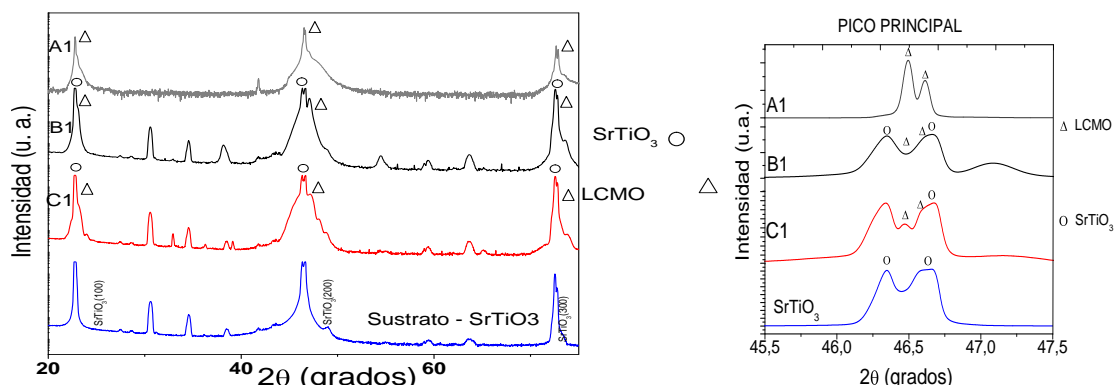


Figura 4. Patrón de difracción tomado para las películas de LCMO. B) ampliación de los picos principales en donde se puede observar que el LCMO se depositó en la misma orientación. La grafica A1 corresponde a un difractograma de ángulos rasantes tomado a 2°.

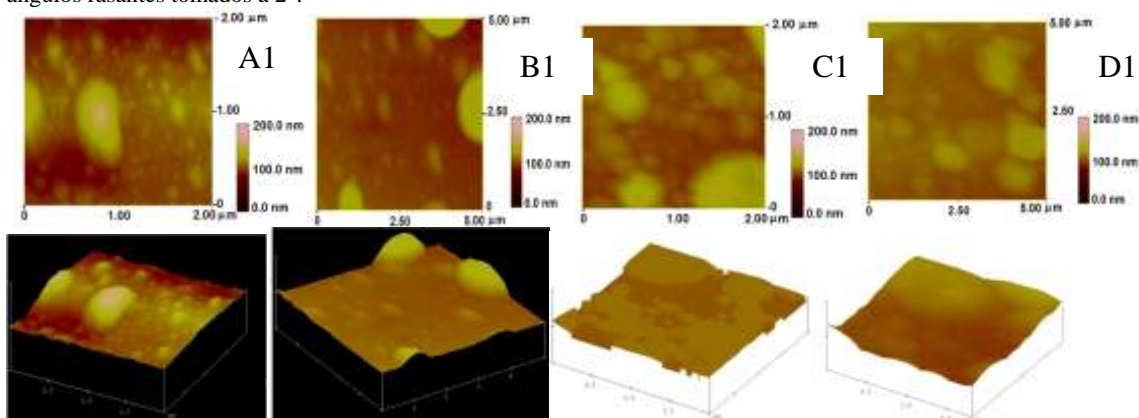


Figura 5: Micrografías de AFM en 2-D y 3-D de las películas delgadas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ correspondientes a las muestras A1, B1, C1 y D1. Las micrografías se encuentran a una escala de 2 μm y 5 μm .

Tabla 3. Parámetros obtenidos por medio del software Nanoscope; para las muestras A1, B1, C1 y D1.

	A1 (4 μm^2)	B1 (25 μm^2)	C1 (4 μm^2)	D1 (25 μm^2)
Porcentaje de rugosidad $\zeta \pm 0.05$	7.54	11.34	8.23	12.23
área de cobertura $\chi \pm 0.05$	93.13	99.65	99.89	98.98
Rugosidad (RMS) ± 0.10 [nm]	25.43	13.63	9.56	42.73
rugosidad media $\sigma \pm 0.10$ [nm]	25.62	10.74	6.32	26.12
Altura máxima $\alpha_{\text{máx}} \pm 20$ [nm]	328.98	82.45	148.7	232.19

La caracterización magnética se realizó por medio de magnetización en función de la temperatura y del campo aplicado a una temperatura de 100K. La temperatura de transición ferro-paramagnética alrededor de 226 K fue reportada anteriormente [10]. La magnetización en función de campo magnético, como se observa en la figura 5, indica una notable variación en la forma del ciclo de histéresis en términos de las condiciones de crecimiento, pero en general se obtienen películas delgadas semi-blandas con campos coercitivos bajos. En la figura 6 se muestran los valores del campo coercitivo obtenido para las muestras A1, B1 y C1. En este caso, la película C1 muestra el

mayor valor de campo coercitivo. Las medidas de magnetización revelan películas relativamente blandas para el sistema ferromagnético con campos coercitivos inferiores a los 430 Oe y magnetización de saturación por debajo de los 30 emu/g en las tres muestras.

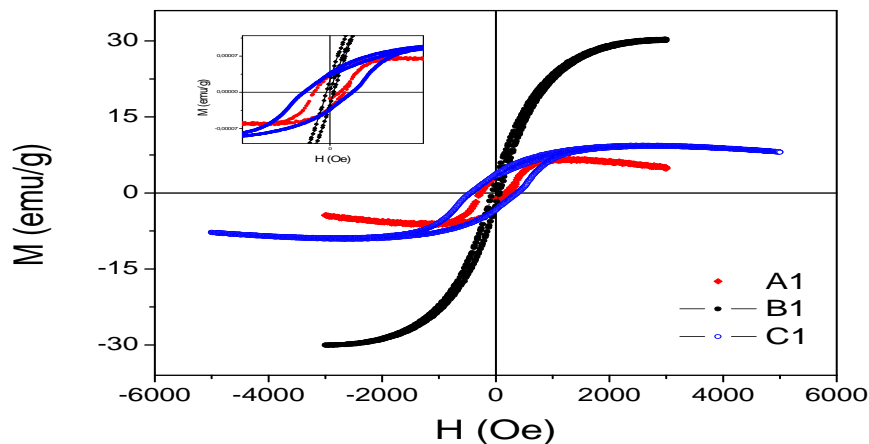


Figura 5: Ciclos de histéresis a 100 K de las películas delgadas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ identificadas como A1, B1 y C1.

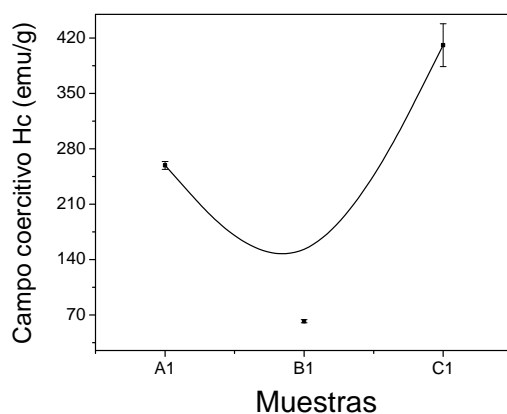


Figura 6. Valores de campo coercitivo en función de la temperatura y fluencia, dejando fija la presión (200 mTorr) para el sistema ($\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$).

4- CONCLUSIONES

Los resultados permiten inferir que el proceso de ablación láser es una técnica valiosa para crecer películas delgadas ferromagnéticas de LCMO con propiedades estructurales y magnéticas, que son dependientes de las condiciones de crecimiento. Los resultados sugieren condiciones más adecuadas tales como mejor cristalinidad, menor rugosidad y mayor campo coercitivo para la película obtenida con la mayor fluencia y mayor temperatura del sustrato.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue parcialmente apoyado por la Vicerrectoría de Investigaciones y Extensión de la Universidad Tecnológica de Pereira mediante el proyecto: “Caracterización estructural, morfológica, eléctrica y magnética de películas delgadas Ferromagnéticas y Antiferromagnéticas del sistema LaCaMnO , Crecidas por la técnica de Deposición por Laser Pulsado (PLD).” código

No. E6-07-5. Agradecemos a demás a la Universidad del Tolima por el apoyo económico y técnico, con el cual fue posible la presentación del mismo.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Georg Bednorz y Alex Muller, Z. Phys, B 64, 189. 1986. (*paper*)
- [2] Chahara et al. Appl. Phys. Lett. 63, 1990. (*paper*)
- [3] Tesis doctoral, España Francisco rivadulla, 1993. (*Libro*)
- [4] S. Canulescu, T. Lippert, A. Wokaun, M. Dobeli, A. Weidenkaff, and R. Robert, Appl. Surf. Sci. 253 8174 (2007). (*paper*)
- [5] J. Dho, N. Hur, I. Kim, Y. Park, Journal of applied Physics 94 7670-7674 (2003). (*paper*)
- [6] W. Zhang, X. Wang, M. Elliott, W. Herrenden, W. Boyd Applied Surface Science 138–139_569–573 (1999). (*paper*)
- [7] O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, B. Leybold, H-U. Habermeier. Phys. Rev. B, 1998, **58** (12): 8065-8074. (*paper*)
- [8] M. Bonelli, C. Casiraghi , A. Miotello, P. Mosaner, P.M. Ossi. Surface and. (*paper*)
- [9] L. A. Cáceres Días, Granada, H. Riascos, et al. Rev. Col. de Física, 2008, **40** (1) 26-30 (*paper*)
- [10] A. C. García, M. Medina, et. al. Rev. Col. de Física, 2008, **40** (1) 20-24. (*paper*)
- [11] O. Arnache, J Urquijo, F. J. Molina, M. Pérez, F. Mondragon, D. Girata; Rev. Col. de Física, 2006, **38** (2). (*paper*)
- [12] C. W Sánchez, M. E. Gómez, et al. Rev. Col. de Física, 2007, **39** (1). (*paper*)
- [13] E. Baca, F. Pèrez, K. Gross, P. Prieto, O. Morán, and R. Hott,Ann. Phys. (Leipzig) **13**, 93 – 94 (2004). (*paper*)
- [14] F. Perez, E. Baca, W. Saldarriaga, L. F. Castro, M. E. Gomez, and P. Prieto, J. Appl. Phys. **97**, 10B115-1 (2005). (*paper*)
- [15] F. Perez, K. Gross, E. Baca, W. Saldarriaga, P. Prieto, M.E.Gomez, and O. Morán, Physica C 432 275 (2005). (*paper*)
- [16] J. G. Ramírez*, F. Pérez, M. E. Gómez, and P. Prieto, Phys. Stat. Sol. C **1**, No. S1, S13–S16 (2004). (*paper*)
- [17] M. Kawasaki, et al. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 1999, **63** 49–57. (*paper*)
- [18] L. M. Berndt, V. Balbarin, Y. Suzuki, Appl. Phys. Lett. 2000, **77** 2903–2905. (*paper*)
- [19] J. Mitra, M. Paranjape, A. K. Raychaudhuri, N. D. Mathur, M. G. Blamire, Phys. Rev. B. 2005, **71** (9) 414-426. (*paper*)
- [20] A. De santis, et. al. Effect of oxygen post-annealing on the magnetoresistance of highly epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. journal of Magnetism and Materials 272-276-e1501-e1502-2004. (*paper*)