

## INFLUENCIA EN PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE PRESIÓN DE OXÍGENO EN LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$

O. Arnache<sup>1</sup>, D. Giratá<sup>1</sup>, M. Pérez<sup>2</sup>, J. Osorio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Antioquia, Instituto de Física, Medellín

<sup>2</sup>Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, LMA, Medellín

(Recibido 23 de Oct. 2006; Aceptado 2 de Abr. 2007; Publicado 23 de Abr. 2007)

### RESUMEN

En este trabajo se presenta el análisis del efecto de la presión de oxígeno en el proceso de crecimiento de películas delgadas de  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LCMO), por medio de medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura entre 180 y 295K. Los análisis se hicieron sobre una serie de películas de (LCMO) crecidas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{LaAlO}_3$ , empleando un sistema de sputtering con magnetrón DC, manteniendo constante las condiciones de crecimiento. Las muestras fueron sujetas a enfriamiento después de la pulverización bajando la temperatura a razón de  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta temperatura ambiente, variando la presión de oxígeno ( $\text{PO}_2$ ) a 2.0, 500, 750, 900 y 1500 Torr. Los resultados muestran que la temperatura de transición metal-aislante ( $T_{\text{MI}}$ ) cambia desde 211 hasta 247K, para las diferentes  $\text{PO}_2$ . Así mismo, se observó la existencia de una  $\text{PO}_2$  crítica de 750 Torr, donde la  $T_{\text{MI}}$  es máxima. Por otra parte, la caracterización morfológica realizada sobre las películas de LCMO por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) ha mostrado que las superficies son homogéneas y los microanálisis químicos por medio de energía dispersiva de rayos X (EDX) revelan que los elementos constituyentes de la manganita LCMO se encuentran presentes en las muestras.

**Palabras claves:** Manganitas, Magnetoresistencia, Películas delgadas.

### ABSTRACT

In this work we present the analysis of effect of the oxygen pression in the growth process of  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LCMO) thin films, using by electrical resistance measurements as a function of temperature between 180 and 295K. The analysis were made on several LCMO films growth on monocystal substrate of  $\text{LaAlO}_3$ , using by an sputtering system with DC magnetron, supporting constant the growth conditions. The samples were subject to cooling after the pulverization lowering the temperature at  $30^\circ\text{C}/\text{min}$  up to room temperatura, varying the oxygen pression ( $\text{PO}_2$ ) at 2.0, 500, 750, 900 and 1500 Torr. The results show that the metal-insulate transition temperature ( $T_{\text{MI}}$ ) change from 211 to 247 K, for the different ones pression  $\text{PO}_2$ . Likewise, there was observed the existence of a critical  $\text{PO}_2$  of 750 Torr, where the TMI is maximum. On the other hand, the morphological characterization made on the LCMO films by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) they have showed that the surface are homogeneous and the chemical microanalyses by X-Ray EDX reveal that the constituent elements of the manganite LCMO are present in the samples.

**Key Words:** Manganite, Magnetoresistance, Thin Films.

### 1. Introducción

Los estudios sobre el crecimiento de películas delgadas de manganitas  $\text{RE}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (RE ión de tierra rara y A alcalino terreo) han incrementado para un mejor entendimiento de sus propiedades. Uno de estos efectos ha sido el contenido de oxígeno en películas, la cual ha sido objeto de diferentes estudios debido a la fuerte influencia que tiene sobre el fenómeno de mag-

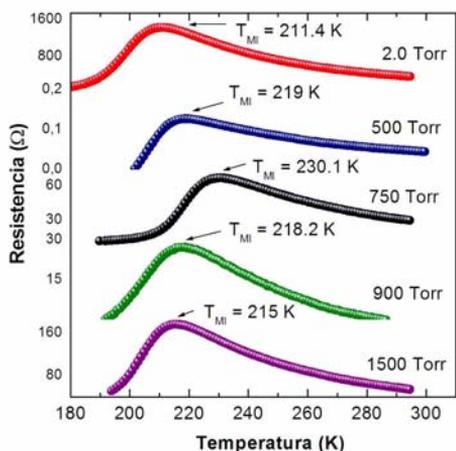
netorresistencia colosal (MRC), además por el hecho de que aún no se ha encontrado una relación cuantitativa entre el contenido de oxígeno y las propiedades magnéticas y de transporte en películas delgadas[1]. En este trabajo se presenta el análisis del efecto de la presión de oxígeno en las propiedades eléctricas durante el proceso de crecimiento de películas delgadas de  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LCMO), por medio de medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura entre 180 y 295K. La superficie y la composición química de las películas fueron analizadas.

## 2. Experimentación

Las películas delgadas fueron crecidas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{LaAlO}_3$ (LAO), usando un blanco de LCMO estequiométrico, producido por medio de reacción en estado sólido como se describió en trabajos anteriores[2]. El blanco fue ubicado en un sistema de pulverización catódica (Sputtering) con magnetron DC, a una distancia del sustrato de 40mm. La potencia suministrada para generar el plasma fue de 40 Watts, usando como gas de trabajo oxígeno UAP (Ultra Alta Pureza), a una presión de 500 mTorr durante la deposición. El tiempo de crecimiento fue de 120min y la temperatura del horno se mantuvo estable a 850°C. Las condiciones anteriores permanecieron constantes en el proceso de crecimiento, excepto la velocidad de enfriamiento y la presión de oxígeno ( $\text{PO}_2$ ) en el proceso de enfriamiento, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se lograron obtener películas a  $\text{PO}_2$  de 2.0, 500, 750, 900 y 1500 Torr, bajando la temperatura a razón de 30°C/min y a  $\text{PO}_2$  de 750 Torr enfriando a razón de 15°C/min y 5°C/min. Además, se crecieron películas sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$ (STO) a  $\text{PO}_2$  de 750 Torr bajando temperatura a razón de 5°C/min. La determinación de la composición química y el análisis de la superficie de las películas se hicieron por medio de bombardeos de electrones en un sistema JEOL-5910LV, detectando la dispersión de energía de rayos-X(EDX), emitida por la muestra. Finalmente, las películas fueron caracterizadas eléctricamente usando el método de cuatro puntas. Las medidas de resistencia en función de la temperatura se realizaron entre 180K y 295K, en un sistema de refrigeración de ciclo cerrado de helio.

## 3. Resultados y discusión

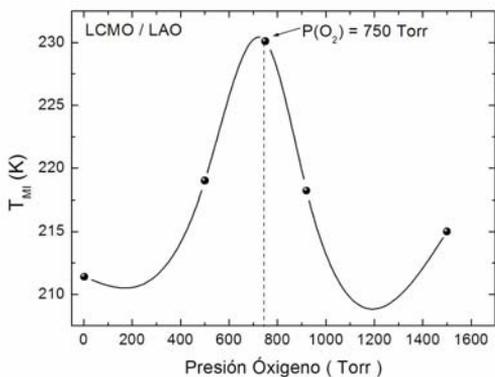
En la Fig. 1, se observa el comportamiento de las curvas de  $R_{vs}T$  en películas de LCMO/LAO preparadas a diferentes  $\text{PO}_2$ , bajando temperatura a razón de 30°C/min. En las medidas se observan cambios en las  $T_{MI}$ , para cada una de las  $\text{PO}_2$ , así como también cambios en la resistencia eléctrica. La  $T_{MI}$  disminuye notablemente a  $\text{PO}_2$  de 2.0Torr y la resistencia eléctrica se incrementa significativamente. Este comportamiento es común en materiales policristalinos, donde la deficiencia de oxígeno tiene preferencia en las regiones de fronteras de grano, comportándose como capas aislantes, ocasionando así un aumento en la resistencia eléctrica. Esta deficiencia de oxígeno también puede introducir vacancias que produciría cambios locales en los enlaces Mn-O-Mn, reduciendo los anchos de las bandas de conducción, lo que también ocasionaría un incremento rápido de la resistencia[3,4]. El comportamiento de las demás curvas podría atribuirse a que el contenido de oxígeno aumenta en la película al incorporarse, puede ocurrir dos efectos: contracción de la red cristalina, y ganancia de iones de  $\text{O}^{2-}$ . Esta ganancia de oxígeno podría producir cambios en las propiedades de magnetotransporte, similar al resultado de aplicar una presión externa sobre el cristal, contrayendo la red y de esta forma disminuyendo la resistencia e incrementando la temperatura de transición. Estos cambios pueden ser explicados por el aumento en la probabilidad de transferencia de los electrones  $e_g$  entre Mn-Mn, producido por la reducción del espaciamiento de la red[3]. Los efectos relacionados con el contenido de oxígeno en las películas de LCMO, dentro de cada una de las celdas unitarias, podría comprenderse de los requisitos de neutralidad de carga, recordando que la fórmula química de LCMO puede ser escrita como



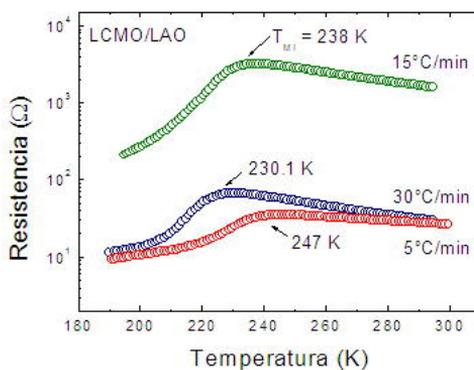
**Fig. 1,** RvsT de películas delgadas de LCMO/LAO, a diferentes  $PO_2$

$La_{1-x}Ca_xMn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3$ , donde cada uno de los oxígenos incorporados en LCMO conduce a una conversión de iones de un  $Mn^{3+}$  a dos  $Mn^{4+}$ . Si el oxígeno se incorpora en la estructura de LCMO, la concentración de  $Mn^{4+}$  aumenta, o sea, la concentración de huecos es mayor, lo que hace que la resistencia disminuya[3]. Para las diferentes presiones de oxígeno, existe una  $PO_2$  crítica, donde la  $T_{MI}$  es máxima. El comportamiento de la  $T_{MI}$  como función de la  $PO_2$  es presentado en la Fig. 2(a), donde el máximo de  $PO_2$  es 750 Torr. Después de encontrar una  $PO_2$  crítica, donde la  $T_{MI}$  es máxima, se analizaron películas crecidas a diferentes razones de enfriamiento a 5, 15 y 30°C/min. La Fig. 2(b) muestra el comportamiento de RvsT para cada velocidad de enfriamiento. Se observa que la  $T_{MI}$  cambia, presentando una  $T_{MI}$  máxima a 5°C/min. Debido a que las propiedades eléctricas y magnéticas están relacionadas, entonces

ambas dependen de la forma de preparación de las muestras, manteniendo constante la presión de oxígeno durante el proceso de pulverización, potencia, temperatura del sustrato, velocidad de enfriamiento,  $PO_2$  durante el enfriamiento y distancia blanco-sustrato. La  $T_{MI}$  en películas de LCMFO/LAO se estimó en 247K, la cual es consistente con los valores reportados[5]. Con el fin de ver los efectos del sustrato sobre las propiedades eléctricas, se crecieron películas de LCMO sobre sustratos de STO, a la  $PO_2$  crítica. En la Fig 3, se observa la curva RvsT en película de LCMO/STO, la  $T_{MI}$  fue aproximadamente 252K, mayor que en las muestras de



(a)

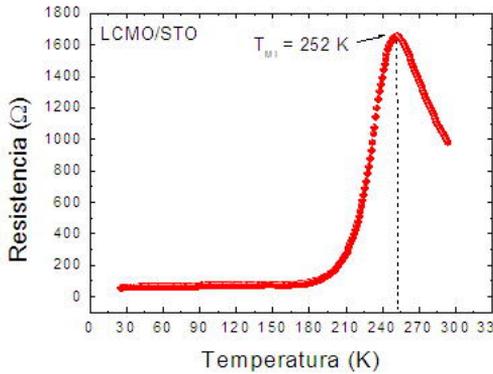


(b)

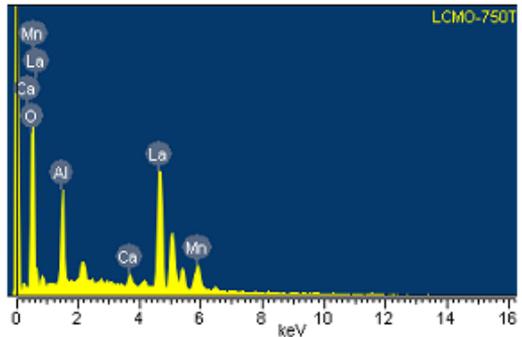
**Fig. 2,** (a)  $T_{MI}$  vs  $PO_2$  de películas delgadas LCMO/LAO, (b) RvsT de películas LCMO/LAO bajando temperatura a razón de 5, 15 y 30°C/min a  $PO_2$  de 750 Torr.

LCMO/LAO. Esta diferencia se debe a que los parámetros de red de cada uno de los sustratos son diferentes, presentado efectos de tensión o compresión sobre la película, este efecto hace que las propiedades de las muestras cambien, debido a anisotropías producidas por el sustrato sobre la película[6,7]. Finalmente, las imágenes

SEM mostraron que la superficie de las películas de LCMO son homogéneas y los análisis químicos por EDX, (Fig. 4), revelaron la presencia de los elementos del blanco de LCMO y del sustrato LAO.



**Fig. 3.** RvsT en películas LCMO/STO bajando temperatura a razón de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $\text{PO}_2$  de  $750\text{Torr}$ .



**Fig. 4.** EDX en películas LCMO/LAO a  $\text{PO}_2$  de  $750\text{T}$  y bajando temperatura a razón de  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 4. Conclusiones

Se lograron crecer películas de manganitas  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  sobre sustratos de LAO y STO, enfriando las muestras a diferentes  $\text{PO}_2$  y bajando la temperatura a razón de  $5$ ,  $15$  y  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Las películas presentaron la mayor  $T_{\text{MI}}$  a  $\text{PO}_2$  de  $750\text{Torr}$ , enfriadas a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Los resultados de medidas de RvsT muestran por un lado, que a bajas  $\text{PO}_2$ , la resistencia aumenta y la  $T_{\text{MI}}$  se corre a valores menores de temperatura. Este comportamiento es atribuido a la disminución de la probabilidad de que ocurra transferencia de electrones entre los iones de  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , debido a la disminución del contenido de iones de  $\text{Mn}^{4+}$ . Por otro lado, cuando la  $\text{PO}_2$  es alta, la resistencia disminuye, creemos que se debe a la incorporación del oxígeno en la estructura de LCMO, ocasionando un aumento en la concentración de huecos.

Este trabajo se realizó bajo el proyecto COLCIENCIAS - 1115-0517617. Uno de los autores, O. Arnache, agradece al programa de apoyos a doctorados Nacionales – 2005 de COLCIENCIAS por su financiación.

#### Referencias

- [1] W. Prellier, Ph. Lecocur, B. Mercey, J. Phys: Condens. Matter 13, R915, 2001
- [2] O. Arnache, et. al., Rev. Colombiana de Física, Vol. 38(2), 449-452, 2006
- [3] Srinivas V. Pietambaran, et. al., Mat. Res. Symp., 617, J3.14.1, 2000
- [4] D.M. Edwards, Adv. Phys., 51, 1259, 2002
- [5] B. Vengalis, et. al., JMMM, 211, 35-40, 2000
- [6] M. Bibes, et. al., Appl. Surf. Science, 188, 202-208, 2002
- [7] L.B. Steren, M. Siren, J. Guimpel, JMMM, 211, 28-34, 2000