

CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE BICAPAS $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ DEPOSITADAS SOBRE Nb:SrTiO_3

STRUCTURAL CHARACTERIZATION ON $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ BILAYERS DEPOSITED ON Nb:SrTiO_3

John E. Ordoñez¹, Pedro Prieto², María E. Gómez¹, Wilson Lopera¹.

¹ Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, Colombia

² Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, Universidad del Valle, Colombia

(Recibido: Mayo/2014. Aceptado: Junio/2014)

Resumen

En este trabajo se investigaron las propiedades estructurales de bicapas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ depositadas sobre sustratos monocristalinos de Nb:SrTiO_3 (001). Las películas fueron depositadas empleando la técnica deposición de láser pulsado (PLD), en atmosfera de oxígeno a alta presión y a una temperatura de sustrato de 820 °C. Reportamos aquí el efecto del espesor de la capa de ferroeléctrica de BaTiO_3 sobre las propiedades estructurales de la capa ferromagnética de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ en la bicapa. Hemos tomando espesores nominales de 20, 50 y 100 nm para la capa ferroeléctrica manteniendo constante el espesor nominal de la capa ferromagnética en 50 nm. El estudio estructural por difracción de rayos X da como resultado que en las bicapas el ángulo de Bragg de la capa de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ mantiene su posición con respecto al de una capa con el mismo espesor, mientras el pico del BaTiO_3 se desplaza hacia ángulos menores, indicando que las películas de BaTiO_3 al ser depositadas sobre una películas de $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ crecen sometidas a una mayor tensión interna en comparación con la de una película crecida directamente sobre el sustrato (Bajo idénticas condiciones a 400 mTorr para $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) y 3.0 mTorr para BaTiO_3 (BTO)).

Palabras Clave: materiales multifuncionales, multiferroicos, óxidos, ferroelectricidad, ferromagnetismo.

Abstract

In this work we have investigated structural properties of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ bilayers grown on Nb:SrTiO_3 substrates. The films were deposited by pulsed laser deposition (PLD) technique at high-pressure oxygen atmosphere and at a substrate temperature of 820 °C. . We report here the effect of the thickness of the ferroelectric BaTiO_3 layer on the structural properties of the ferromagnetic $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. We choose nominal thickness for the ferroelectric layer of 20, 50 and 100nm maintaining constant the ferromagnetic layer at 50 nm. The structural study in the bilayers by X-ray diffraction shows us that the Bragg angle of the $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ layer maintains the same position that that for a 50 nm-thick $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ layer, whereas the position of the BaTiO_3 peak shifts toward lower angles indicating that the BTO layer grew with more internal stress than that for the individual 50 nm-thick BaTiO_3 film gown under identical parameters (oxygen pressure and substrate temperature 400 mTorr for $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) and 3.0 mTorr for BaTiO_3 (BTO)).

Keywords: multifunctional materials, multiferroic oxides, ferroelectricity, ferromagnetism

Introducción

El compuesto $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ tiene una estructura perovskita en la cual para mantener la neutralidad de carga cuando un ión de La^{+3} es reemplazado por Ca^{+2} , el ión de manganeso Mn^{+3} es reemplazado por iones Mn^{+4} , lo cual permite un incremento en la conductividad eléctrica. Adicionalmente, cuando la concentración estequiometría de iones de calcio es 1/3, se induce un orden ferromagnético con una temperatura de Curie alrededor de 260 K, presentándose también una transición metal-aislante. Un comportamiento aislante se encuentra por encima de T_C para el régimen paramagnético, y por debajo de esa temperatura el material se comporta como un metal para el régimen ferromagnético [1, 2]. Este material presenta el fenómeno de magnetorresistencia colosal, llamada así porque bajo la acción de un campo magnético cambia la resistencia en valores relativamente altos, uno o dos órdenes de magnitud. De otra parte, el BaTiO_3 posee estructura perovskita, es ferroeléctrico a temperatura ambiente y difiere sustancialmente de otros óxidos ferroeléctricos, en que presenta diferentes transiciones de fase a bajas temperaturas. La simetría de la fase no polar es cubica (grupo espacial $m3m$) por encima de la temperatura de Curie ($T_c \sim 393 \text{ K}=120^\circ\text{C}$). La fase

tetragonal (grupo espacial 4mm) es estable por debajo de 393 K hasta aproximadamente 278 K (5°C) con una dirección polar a lo largo del eje tetragonal c, es estructuralmente simple y estable a temperatura ambiente. Películas delgadas de la manganita de lantano dopada con calcio en la estequiometría $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ han sido crecidas por diferentes métodos; entre otros, el método de pulverización catódica a altas presiones de oxígeno ha permitido obtener películas epitaxiales con propiedades eléctricas y magnéticas similares a las del material en bloque [3, 4, 5, 6]. En un estudio anterior se observó que la inclusión de una capa de BTO influye en las propiedades magnéticas y eléctricas del LCMO en este tipo de configuración, teniendo como consecuencia una variación no monótona de la Temperatura de Curie y la transición tipo Metal-Aislante del LCMO [6]. Estos materiales óxidos poseen propiedades que los hacen llamativos cuando se buscan óxidos multiferroicos, con la posible presencia de un efecto magnetoelectrónico. Estas propiedades son útiles en aplicación en dispositivos de almacenamiento de información como capacitores y elementos de memoria en sistemas de Memoria Aleatoria No Volátil (NVRAM), se esperan grandes perspectivas en Sistemas Microelectro mecánicos (MEMS) [7] puede emplearse en la fabricación de dispositivos electro-ópticos [9, 10, 6]. El estudio de los difractogramas en el modo $\theta/2\theta$ nos permitirá encontrar el valor del parámetro de red de las muestras, mediante la utilización de la ley de Bragg, mientras las medidas de reflectividad y su simulación ó ajuste nos permitirán determinar los espesores y las rugosidades de películas delgadas para espesores comprendidos entre 2-100 nm aproximadamente, siempre y cuando la densidad entre los dos medios sea diferente.

Método Experimental

Las películas fueron depositadas empleando la técnica deposición de láser pulsado (PLD, de sus siglas en inglés Pulsed Laser Deposition), en atmosfera de oxígeno a alta presión: 400 mTorr para $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) y 3.0 mTorr para BaTiO_3 (BTO); a una temperatura de sustrato de 820 °C. En las bicapas, variamos sistemáticamente el espesor de la capa de BTO, t_{BTO} , a 20, 50 y 100 nm manteniendo constante el espesor de la capa LCMO. t_{LCMO} , en 50 nm. Para obtener estos valores de deposición apropiados para el crecimiento de las bicapas, primero se optimizaron los parámetros de crecimiento de películas delgadas de cada óxido. Se escogió la misma temperatura del sustrato, 820 °C, mientras que la presión de óxigenos durante el crecimiento fue diferente. Para la caracterización estructural de las películas delgadas, se utilizó un difractómetro HRXRD Bruker D8. La muestra de calibración utilizada es una película delgada monocristalina de silicio (100) con un espesor de 500 nm, en donde los difractogramas medidos de las bicapas y de las películas de cada óxido

fueron tomados bajo idénticas condiciones que la muestra de calibración. En nuestro caso empleamos el software LEPTOS, proporcionado por la compañía Bruker en el difractómetro HRXRD Bruker para facilitar el proceso de cálculo de los parámetros de rugosidad, densidad y espesor de las muestras.

Resultados y Análisis

Se realizaron difractogramas en las tres bicapas LCMO/BTO/Nb:STO, con espesores nominales de la capa de BTO (20, 50 y 100 nm), manteniendo fijo el espesor nominal de la capa de LCMO (50 nm); y los correspondientes difractogramas de las películas individuales de cada óxido. Esto con el fin de analizar la influencia de la capa ferroeléctrica en la estructura de la capa ferromagnética de LCMO.

En la fig. 1 se muestran los difractogramas para dos picos diferentes correspondientes a las capas individuales de *BTO* (20 nm) (a), bicapa *LCMO*(50 nm)/*BTO*(20 nm)/*Nb:STO* (b); y *LCMO* (50 nm) (c); a la izquierda con ángulos de dispersión 2θ entre 20 y 24 y a la derecha entre 42 y 49°. En la fig. 1 podemos observar que la película de BTO (a) crece texturada con la dirección (001) perpendicular a la superficie del sustrato, y se alcanza a distinguir oscilaciones de Laue alrededor del pico principal; la película de LCMO (c) crecen altamente orientada con la dirección (001) perpendicular a la superficie del sustrato, pues se alcanzan a observar la presencia de oscilaciones Laue alrededor de un pico principal; la posición de los picos (001), 23.25, y (002), 47.8, de LCMO en la bicapa (b) permanece dentro del margen de error en la misma posición que los de la película de LCMO con espesor 50 nm. No obstante el ancho de los dos picos aumenta, lo cual indicaría una mayor policristalinidad, o tamaño de grano menor en el plano de la bicapa en comparación con la policristalinidad o tamaño de grano de la capa individual de LCMO.

En la bicapa el parámetro de red del LCMO (3.804 Å) permanece constante en comparación con la capa individual (3.804 Å), es decir, la película de LCMO crecida sobre una capa de BTO no es afectada por la introducción de un material que reemplace el sustrato de SrTiO₃ (cuando $t_{\text{BTO}} = 1/2 t_{\text{LCMO}}$). Los picos de la capa de BTO en la bicapa sufren un corrimiento hacia ángulos menores, lo cual tiene como consecuencia un mayor valor en el parámetro de red del material, en comparación con el de la película individual. Este resultado podría atribuirse a que el BTO crece en la bicapa bajo compresión en el plano de la película, pues adicionalmente, el ancho de los picos de BTO en la bicapa es mayor. Algunos autores han atribuido este fenómeno a la orientación del eje mayor de la celda tetragonal, eje c, perpendicular a la superficie del sustrato.

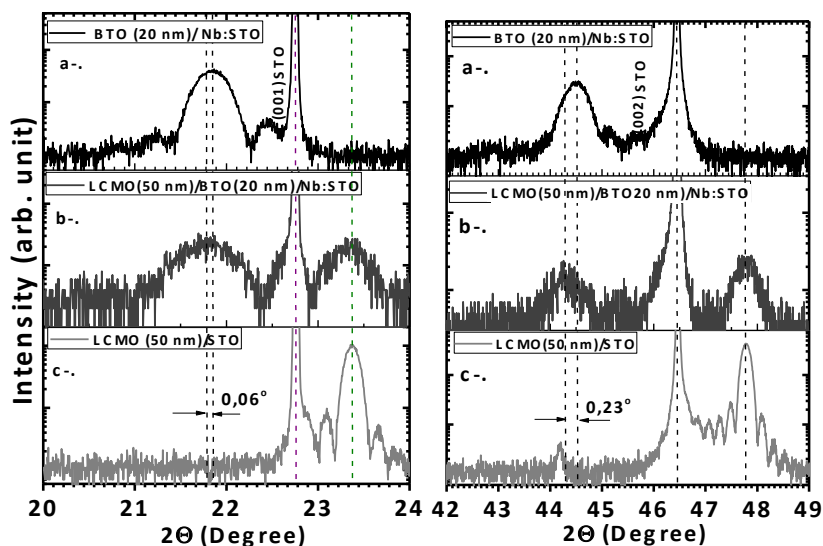


FIGURA 1. Difractogramas entre ángulo de dispersión (2θ) 20 y 24 (izquierda) y entre 42 y 49 (derecha) para a-. película de BTO (20 nm); con la b-. bicapa LCMO(50 nm)/BTO(20 nm)/Nb:STO; c-. película de LCMO (50 nm).

Algunos autores han reportado obtener orientación del eje c paralela al plano del sustrato [11,12]. La capa de BTO en la bicapa crece comprimida en el plano encontrándose un parámetro de red $c = 4,087 \text{ \AA}$ el cual se incrementó un 0.5 % respecto al valor encontrado para la individual ($4.068 \text{ \AA}$) dado que el material se encuentra anclado tanto por el sustrato como por la capa superior de LCMO. Para la bicapa no se observan oscilaciones Laue encontradas en las capas individuales de LCMO y BTO, lo que permite asumir que la bicapa crece altamente tensionada.

En la fig. 2 se muestran los difractogramas correspondientes a una película de BTO (50 nm) (a), la bicapa LCMO (50nm)/STO(50nm)/Nb:STO (b), y para una película de LCMO (50 nm). El difractograma de la película LCMO es idéntico al de la fig. 1 (c), pues es la misma película. Aparece allí de nuevo para efectos de comparación visual. El difractograma para la capa de BTO (50nm), (a) es similar al obtenido para la película de BTO (20nm), solo que los picos son más intensos. Esta bicapa posee espesores idénticos de cada capa e igual a 50 nm, El difractograma para bicapa (Fig. 2b), muestra que la posición de los picos (001) y (002) de LCMO sufre un corrimiento hacia ángulos menores y la anchura del pico es mayor en comparación con la posición de los picos para la película de LCMO, lo cual indica que LCMO crece tensionada y con mayor policristalinidad en el plano de la película comparada con la película de LCMO del mismo espesor, (fig. 2c). Este resultado podría indicar que la película tiende

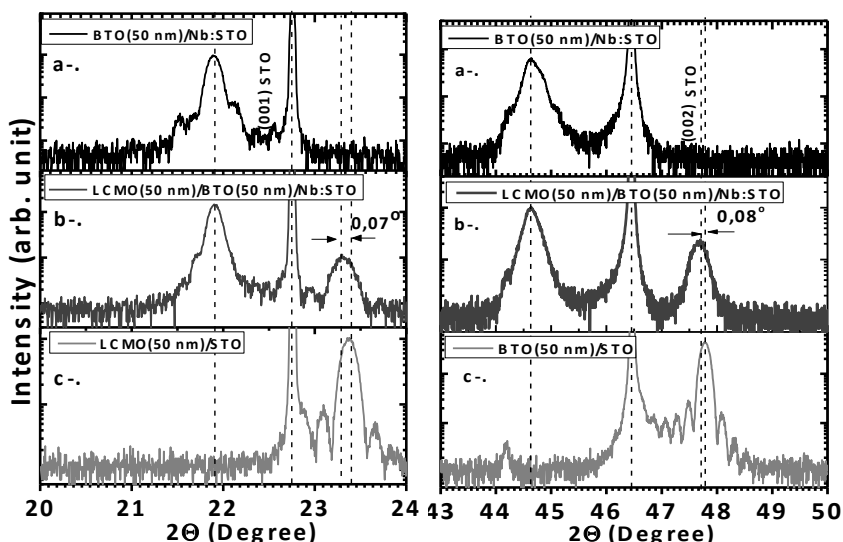


FIGURA 2. Difractogramas entre ángulo de dispersión (2θ) 20 y 24 (izquierda) y entre 43 y 50 (derecha) para a-. película de BTO (50 nm); b-. bicapa LCMO(50 nm)/BTO(50 nm)/Nb:STO; c-. película de LCMO (50 nm).

a acercarse al parámetro de red del BTO, sobre la cual está creciendo, dado que BTO tiene un espesor mayor; además al ser mayor el espesor la rugosidad es mayor, y la película de LCMO crece más desordenada. Sin embargo, se observa que la posición de los picos de BTO en la bicapa no cambia, dentro del margen de error, en comparación con la película de BTO de 50 nm, (fig. 2a), lo cual indicaría que el parámetro de red de BTO en la bicapa para espesores de 50 nm no se ve afectada por la presencia de la capa superior de LCMO. Observamos en el difractograma de la bicapa algunas oscilaciones Laue en torno al pico (001), indicando que la bicapa crece altamente texturada con la dirección (001) perpendicular a la superficie del sustrato.

El parámetro de red del LCMO ($3.811 \text{ \AA}$) sufre un incremento del 0.18% en comparación con la capa individual ($3.804 \text{ \AA}$), cuando el espesor del BTO es igual al del LCMO ($t_{\text{BTO}}=t_{\text{LCMO}}$). De otra parte, para el caso del BTO vemos que la posición se mantiene (fig. 2b), encontrándose un parámetro $c = 4.061 \text{ \AA}$.

En la fig. 3 se muestran los difractogramas correspondientes a una película de BTO (100 nm) (a), la bicapa LCMO (50nm)/STO(100nm)/Nb:STO (b), y para una película de LCMO (50 nm). El difractograma de la película LCMO es idéntico al de la fig. 1 (c), pues es la misma película. Aparece allí de nuevo

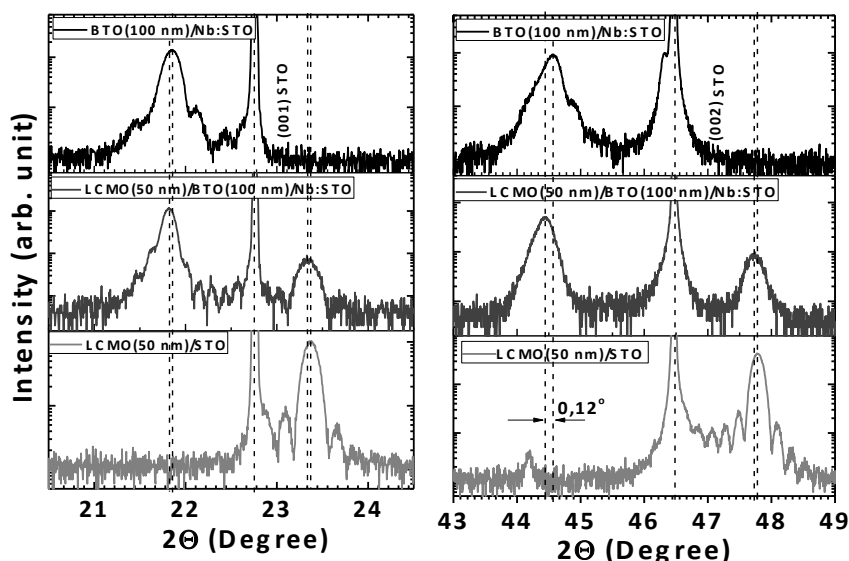


FIGURA 3. Difractogramas entre ángulo de dispersión (2θ) 20.5 y 24.5 (izquierda) y entre 43 y 49 (derecha) para a-. película de BTO (100 nm); b-. bicapa LCMO(50 nm)/BTO(100 nm)/Nb:STO; c-. película de LCMO (50 nm).

para efectos de comparación visual. El difractograma para la capa de BTO (100nm), (a) es similar al obtenido para la película de BTO (100nm), solo que los picos son más intensos. En esta bicapa tenemos $t_{\text{BTO}}=2t_{\text{LCMO}}$. El difractograma para bicapa (Fig. 3b), muestra que la posición de los picos (001) y (002) de LCMO sufre un corrimiento hacia ángulos menores en comparación con la posición de los picos para la película de LCMO, lo cual indica que LCMO crece tensionada y con mayor policristalinidad en el plano de la película comparada con la película de LCMO del mismo espesor, (fig. 2c). Este resultado podría indicar que la película tiende a acercarse al parámetro de red del BTO, sobre la cual está creciendo, dado que BTO tiene un espesor mayor; además al ser mayor el espesor la rugosidad es mayor, y la película de LCMO crece más desordenada. Sin embargo, se observa que la posición de los picos de BTO en la bicapa tiende hacia ángulos menores, dentro del margen de error, en comparación con la película de BTO de 100 nm, (fig. 3a), lo cual indicaría que el parámetro de red de BTO en la bicapa para espesores de 50 nm no se ve afectada por la presencia de la capa superior de LCMO. Observamos en el difractograma de la bicapa algunas oscilaciones Laue en torno al pico (001), indicando que la bicapa crece altamente texturada con la dirección (001) perpendicular a la superficie del sustrato.

El parámetro de red del LCMO (3.808 Å) en la bicapa LCMO(50nm)/BTO(100nm), $t_{\text{BTO}}=2t_{\text{LCMO}}$, sufre un incremento del 0.10%

en comparación con la capa individual ($3.804 \text{ \AA}$) adicionalmente preserva algunas oscilaciones Laue cuando el espesor del BTO aumenta ($t_{\text{BTO}}=2t_{\text{LCMO}}$). De otra parte, para el caso del BTO encontramos un parámetro de red $c=4.077 \text{ \AA}$, que aumentó un 0.20% en comparación con la capa individual ($c=4.069 \text{ \AA}$).

Estos resultados nos permiten concluir que el material LCMO en bicapas cuando LCMO crece sobre BTO mantiene su propiedad cristalina que la obtenida cuando LCMO es crecida directamente sobre un sustrato monocristalino de STO, es decir, la inclusión de una capa de material ferroeléctrico no afecta de manera sustancial (0.18% y 0.10%), su propiedad cristalina. Esto podría indicarnos que aparece un buen acople entre las dos capas, un crecimiento altamente texturado de la bicapa, pues se pudieron observar oscilaciones Laue propias de un crecimiento altamente orientado. Se liberaron las tensiones debidas a la interfaz en el LCMO probablemente debido a que este material solamente estaba anclado en una de sus caras. Sin embargo, para el caso del BTO el estar anclado en su parte inferior por el sustrato y en la parte superior por el LCMO contribuyo a afectar el parámetro de red del material, siendo más notable para el caso $t_{\text{BTO}}=1/2t_{\text{LCMO}}$ (fig. 1), pues el material estaba comenzando a liberar las tensiones de la interfaz BTO-sustrato pasando a la interfaz BTO-LCMO que nuevamente genera tensiones dentro de él. No obstante, cuando t_{BTO} aumenta (fig. 2), el material ya está lo suficientemente relajado y no sufre efectos apreciables con la nueva interfaz del LCMO.

En la fig. 4 observamos una medida de reflectividad para la bicapa *LCMO(50 nm)/BTO(20 nm)/Nb:STO*, en la cual se observan oscilaciones Kiessig

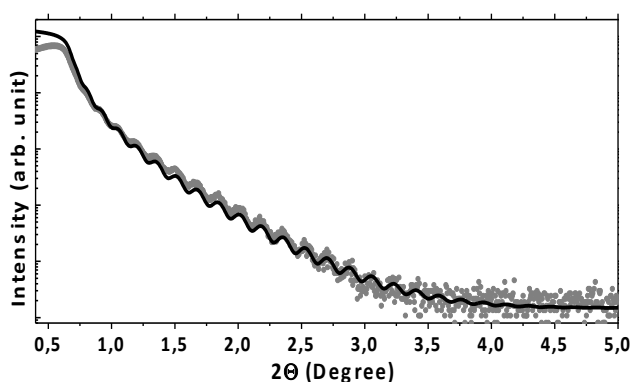


FIGURA 4 Medida de reflectividad de la bicapa *LCMO(50 nm)/BTO(20 nm)/Nb:STO*, La línea continua corresponde al ajuste teórico, mientras los puntos corresponden a los datos experimentales. Empleando el software de simulación LEPTOS.

asociadas al espesor y la morfología de la muestra. Los valores del espesor de cada una de las muestras obtenidos mediante el ajuste usando el software *LEPTOS* y los parámetros de red obtenidos mediante el ajuste Gaussiano al utilizar la ley de Bragg. Se observa una buena correspondencia entre los datos experimentales y el ajuste.

En la fig. 5 se realizó un análisis de la rugosidad y la densidad obtenidas mediante el ajuste *LEPTOS*, como función de espesor de la capa de BTO, t_{BTO} , para estudiar la influencia de la relajación en la bicapa con los espesores relativos de las capas. Para nuestras bicapas vemos como la rugosidad del BTO tiende a valores por encima de los obtenidos para las capas individuales, por el contrario para la capa de LCMO vemos que la rugosidad disminuye en comparación con el valor obtenido para la capa individual. Para la densidad de los materiales, el comportamiento tiende a valores un poco mayores a los de las capas individuales de BTO y muy por debajo de los obtenidos para la capa de LCMO, lo cual indicaría una estructura compacta y de baja porosidad.

En la fig. 6 se grafica la dependencia del parámetro de red c de cada material en la bicapa con el espesor t_{BTO} . El parámetro de red del BTO en la bicapa se encuentra por encima de los parámetros de red del material en bloque cuando aumenta el espesor t_{BTO} lo cual podría estar asociado que el BTO debe estirarse fuera del plano para liberar las tensiones en el plano cuando se acopla a la capa de LCMO.

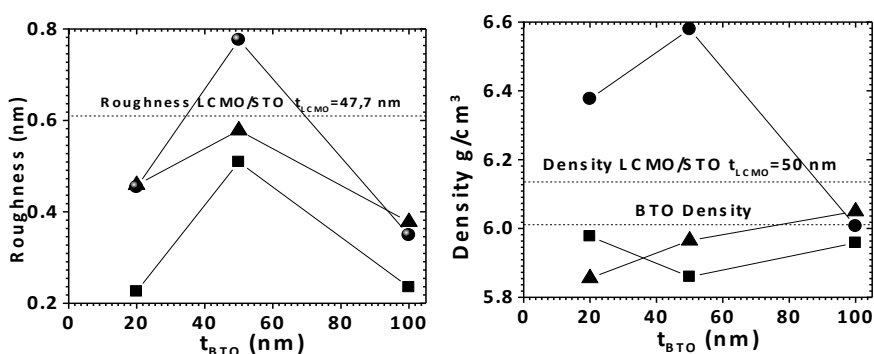


FIGURA 5 a-. Dependencia de la rugosidad (a) y de la densidad (b) con el espesor t_{BTO} , para la película de BTO/Nb:STO (cuadrados), la capa de LCMO en la bicapa (círculos) y la capa BTO en la bicapa (triángulos). Las líneas solamente son una guía visual.

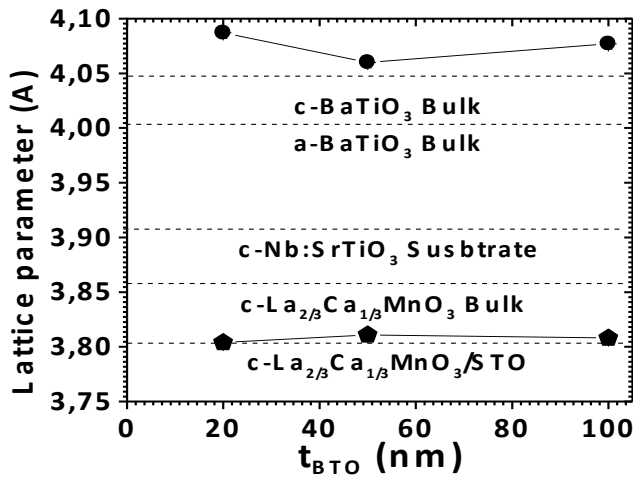


FIGURA 6 Dependencia del parámetro de red c para LCMO (pentágonos) y BTO (círculos) con el espesor de la capa de BTO. Las líneas solamente son guías visuales.

Conclusiones

Se fabricaron bicapas del sistema LCMO/BTO/Nb:STO, encontrando que para la capa de LCMO, el comportamiento del parámetro de red no sufre cambios sustanciales, lo cual indicaría la capacidad estructural del LCMO de ajustarse a la estructura, es decir, la inclusión de otro sistema no afecta notablemente las propiedades estructurales del material magnético. Para el caso del BTO si se observa un cambio sustancial, atribuido al anclaje de la película, para este caso los valores de parámetro de red están más alejados de los obtenidos para las capas individuales lo que probablemente afectara sus propiedades eléctricas y magnéticas.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el apoyo del Instituto de Nanociencias de Aragón (INA), el Centro de excelencia en nuevos materiales (CENM) y los proyectos de investigación CI 7805 y CI 7917 COLCIENCIAS-UNIVALLE.

Referencias

- [1] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh y L. Chen, Science **264**, 413 (1994).

- [2] Y. Q. Ma, W. H. Song, R. L. Zhang, J. M. Dai, J. Yang y J. Du, *Phys. Rev. B* **69**, 134404 (2004).
- [3] G. Campillo, P. Vivas y E. Baca, *Rev. Col. de Física* **34**, 456 (2002).
- [4] G. Campillo, A. Berger, J. Osorio, J. Pearsona, S. Bader, E. Baca y P. Prieto, *J. Magn. Magn. Mater.* **237**, 61 (2001).
- [5] J. E. Ordoñez, M. E. Gómez, W. Lopera y P. Prieto, *IEEE T. Magn.* **49**, 4586 (2013).
- [6] C. Dominguez, J. E. Ordoñez, M. E. Gomez y W. Lopera, *J. Phys. Conf. Ser.* **480**, 012029 (2014).
- [7] J. E. Ordoñez, M. Gomez, W. Lopera y P. Prieto, *J. Phys. Conf. Ser.* **480**, 12031 (2014).
- [8] A. I. Kingon, J.-P. Maria y S. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000).
- [9] A. Petraru, J. Schubert, M. Schmid y C. Buchal, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1375 (2002).
- [10] M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli, R. Schlessler y P. Gunter, *Phys. Rev. B* **50**, 5941 (1994).
- [11] L.-Q. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1835 (2008).
- [12] C. Li, D. Cui, Y. Zhou, H. Lu y Z. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **136**, 173 (1998).