EFECTO DE LA FLUENCIA DEL LASER SOBRE PELICULAS DELGADAS $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ PREPARADAS POR DEPOSICIÓN DE LASER PULSADO

D. A. Granada[1], B. Cruz[1] M. H. Medina[1], H. Riascos[2], F. A. Perez[2], W. Lopera[3], J. C. Caicedo[3], P. Tabor[4], y D. Lederman[4]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 999-1005

EFECTO DE LA FLUENCIA DEL LASER SOBRE PELICULAS DELGADAS $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ PREPARADAS POR DEPOSICIÓN DE LASER PULSADO

D. A. Granada[1], B. Cruz[1] M. H. Medina[1], H. Riascos[2], F. A. Perez[2], W. Lopera[3], J. C. Caicedo[3], P. Tabor[4], y D. Lederman[4]*

1: Grupo de Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Tecnológica de Pereira, A.A. 097, Pereira Colombia.
2: Grupo de Plasma, Láser y Aplicaciones, Departamento de Física, Universidad Tecnológica de Pereira, A.A. 097, Pereira Colombia.
3: Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle A. A. 25360, Cali Colombia.
4: Department of Physics, West Virginia University, Morgantown, West Virginia 26506-631, USA

** E-mail: mmedina@utp.edu.co*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se crecieron películas delgadas de $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ (LCMO) sobre sustratos monocristalinos de Titanato de Estroncio $SrTiO_3$ con orientación cristalográfica (001) usando la técnica de deposición por láser pulsado (PLD), Los valores de fluencia fueron establecidos en 18 y 62 J/cm^2, la temperatura de sustrato y presión en la cámara se mantuvieron constantes en 550°C y 20 mTorr. Las películas fueron caracterizadas a través de Difracción de rayos X (XRD), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y el plasma generado por el láser a través de la Espectroscopia de Emisión Óptica (EOS). Los espectros EOS que fueron realizados in-situ mostraron la respuesta característica correspondiente a especies de O, Ca, Mn, y La. Los difractogramas indican simultáneamente reflexiones que pueden asociarse al sustrato y al LCMO depositado, y evidencian un crecimiento preferencial de las películas. El análisis de las imágenes de AFM sugiere que las condiciones de crecimiento utilizadas producen una superficie uniforme. En resumen, se apreció que al disminuir la fluencia, se mejora la cristalinidad del material.

Palabras Claves: *LCMO, SrTiO3, PLD, AFM, EOS, XRD.*

Abstract

By using Pulsed Laser Deposition (PLD) thin films of $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ (LCMO) on single-Crystal substrates of Strontium titanate $SrTiO_3$ (001) were deposited. The fluence was established in 18, and 62 J/cm^2, the substrate temperature and pressure in the chamber were fixed in 550^{o}C and 200 mTorr. The plasma induced by the laser was characterized by Optic Emission Spectroscopy (EOS), and the structural characterization of the STO films was performed rays X diffraction, and Atomic Force Microscopy (AFM). The EOS spectra "in-situ" shown characteristic peaks corresponding to species of O, Ca, Mn and La. The XRD patterns indicated simultaneous reflections that they can be associated to the substrate and LCMO, they shown also a preferential growth by the films. The AFM analysis suggested that conditions of films preparation allow obtaining a uniform surface. In summary, it was concluded from these results that better crystalline shape of the films when the fluency is decreased.

Keywords: *LCMO, STO, PLD, AFM, EOS, XRD.*

1. INTRODUCCIÓN

La Deposición por Laser Pulsado (PLD) es una técnica que ha mostrado ser adecuada para el crecimiento de diversos sistemas de múltiples componentes, tales como, óxidos en películas delgadas, superconductores de alta temperatura, recubrimientos duros, etc. [1,2]. 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 [3,4,5,6].

En particular, el tamaño del área de impacto del láser sobre el blanco es caracterizado por el valor de fluencia. Diversas investigaciones [7,8,9] han sugerido que la fluencia está relacionada con la rugosidad obtenida en películas delgadas de LCMO. Se considera que la rugosidad es el principal factor asociado con el desacople de red (lattice mismatch) presente entre el material depositado y el sustrato. En particular, Canulescu et. al. [10] al emplear fluencias entre 2-8 J/cm^2 para películas delgadas magnéticas de LCMO a una presión de 10^{-3} mbar, encontró una baja rugosidad superficial para los menores valores de fluencia con una congruente transferencia de la estequiometria definida en el blanco.

El sistema LCMO es un sistema interesante porque sus propiedades físicas cambian en función del contenido de calcio. Para contenidos de La mayores al 30% el material presenta conducción metálica y comportamiento ferromagnético a temperaturas bajas (T<250 K), mientras que a altas temperaturas (T>250K) presenta estado aislante y comportamiento paramagnético). Como consecuencia, en los últimos años intensos esfuerzos han sido realizados [11,12] para estudiar las interrelaciones entre estructura, propiedades magnéticas y de transporte en perovskitas de manganeso. Adicionalmente, el sistema LCMO ha despertado un interés especial por ser un prometedor material para el desarrollo de dispositivos electrónicos, especialmente en el área de memorias magnéticas no volátiles [13], debido a que exhibe magnetorresistencia colosal.

2. Método experimental

Las películas delgadas de LCMO se crecieron 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 estequíometria $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ 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^o 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, en una cámara al vacío 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.

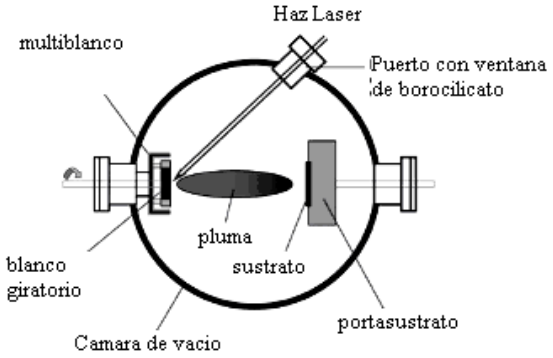


Figura 1. Esquema experimental del sistema de Deposición por Láser Pulsado (PLD). (Proceso de ablación dentro de la cámara).

Los parámetros experimentales que se fijaron fueron: tiempo de crecimiento en 20min, temperatura del sustrato 550 ^{o}C, distancia blanco sustrato 5.6 cm, presión residual en la cámara de 200 mTorr. 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 18 y 62 J/cm^2, ver tabla 1.

Tabla 1. Valores de fluencia para las películas de LCMO.

Muestra	*Fluencia [J/Cm^2]*
A	18.0 ± 0.1
B	62.0 ± 0.1

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

borosilicato 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 tecnology (NIST). El espesor de las películas de 30 nm 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 (DRX) 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.

3. Análisis de resultados

En la Figura 2 se aprecia simultáneamente el patrón de difracción de rayos X para el sustrato de STO y las películas delgadas de LCMO A y B (ver Tabla 1). El gráfico muestra un crecimiento preferencial en la dirección 00l, correspondiente a una estructura pseudo-cúbica tipo perovskita, con un parámetro de red de $(3.85\text{Å} \pm 0.01)$ muy cercano al reportado para este tipo de material en bloque [14]. No obstante, se observan diferencias entre los dos patrones debidas posiblemente a la variación de la fluencia, de modo que para valores bajos de la misma, la cristalinidad de las películas mejora notablemente [1,10, 15].

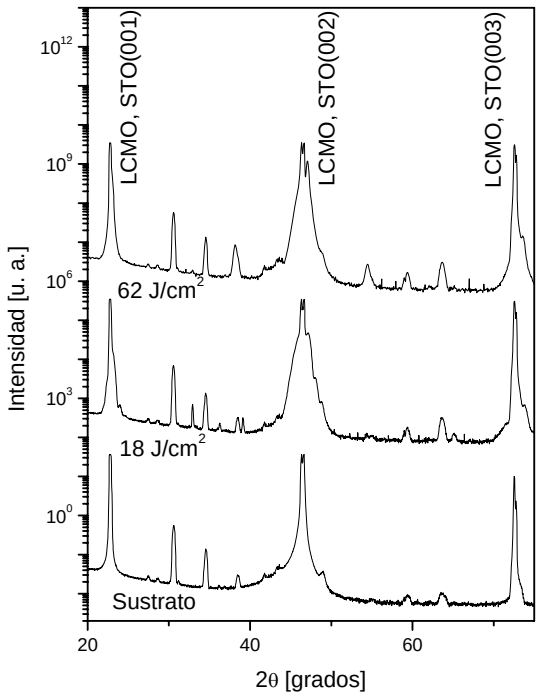


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X, para el sustrato y las películas de LCMO depositadas a la mayor y menor fluencia.

La espectroscopía de emisión óptica en el rango de 450 nm a 600 nm sobre la pluma, durante el proceso de crecimiento permite observar los picos de emisión atómica del La, Ca, Mn, O, en sus diferentes estados de ionización, ver Fig. 3. Analizando todos los picos presentes, se observa que son en su mayoría picos de emisión atómica. Como era de esperarse, manteniendo constante los parámetros ópticos de la cámara, y las condiciones de crecimiento excepto en el valor de la fluencia de láser, en el gráfico se observa una diferencia significativa en la intensidad relativa de los picos para la película crecida con mayor fluencia con respecto a la de menor fluencia.

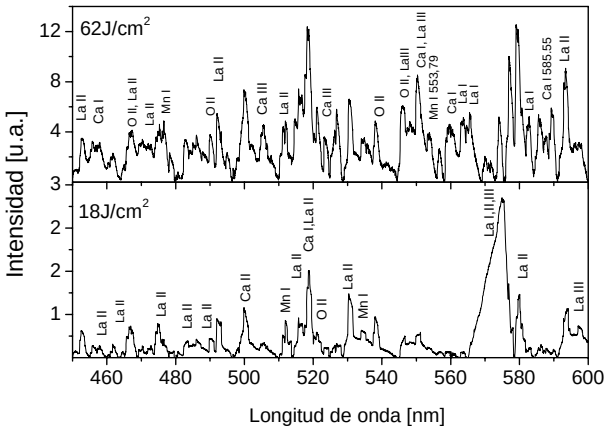


Figura 3. Espectroscopia de Emisión óptica (EOS) tomadas in-situ durante el proceso de crecimiento de las películas de LCMO, para diferentes valores de fluencia. Ver tabla 1. i) Fluencia de 18J/Cm^2, ii) Fluencia 62J/cm^2.

La caracterización magnética de las películas publicada anteriormente [4] indicó una temperatura de transición ferro-paramagnética de 226 K.

La morfología de las películas se estudió por medio de la microscopía de fuerza atómica (AFM); se obtuvieron imágenes desde 2μm x 2μm hasta 5μm x 5μm, ver la figura 4. Utilizando el software de procesamiento del Nanoscope se pudo obtener los valores correspondientes a el porcentaje de rugosidad (ζ), área de cobertura (χ), rugosidad RMS, rugosidad media (σ) y altura máxima (α_{max}). El análisis de las imágenes de AFM tomadas a las películas de LCMO crecidas a una temperatura de sustrato de 550°C y una presión parcial de oxígeno de 200 mTorr mostró que al aumentar la fluencia la rugosidad aumenta.

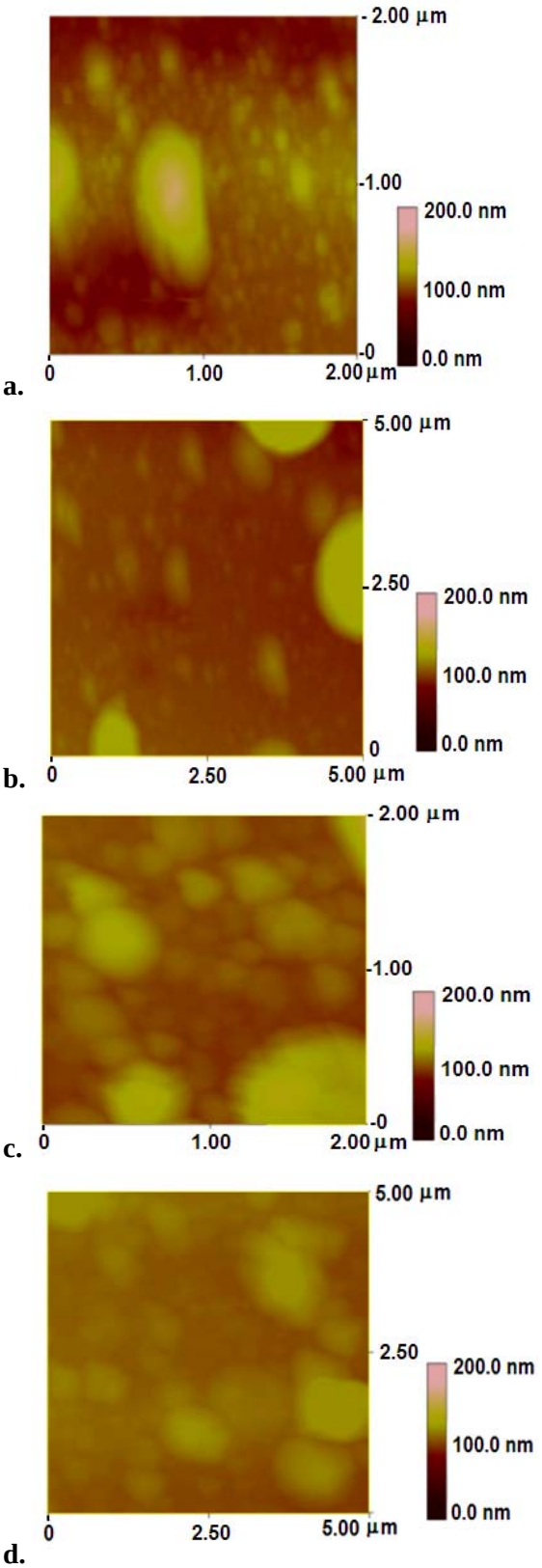


Figura 4. Micrografías de AFM de las películas delgadas de $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3/SrTiO_3$, en dos tamaños: a) para la película *a*, 4 µm^2, b) película *a*, 25 µm^2 , c) película *b*, 4 µm^2 y d) película *b*, 25 µm^2.

La tabla 2 compara los parámetros de rugosidad para las dos muestras a y b para los dos diferentes tamaños de barrido de 2 y 5 µm.

Tabla 2. Parámetros para diferentes películas muestras a y b,

	Muestra a		*Muestra b*	
	2 y 5 µm		*2 y 5 µm*	
$\zeta \pm 0.05$	8.69	7.44	12.43	11.20
$\chi \pm 0.05$	99.90	93.31	99.03	98.99
RMS $\pm$ 0.10 [nm]	9.04	25.35	13.10	42.26
$\sigma \pm 0.10$[nm]	6.37	25.38	10.48	26.08
$\alpha_{max} \pm 20$[nm]	150	340	84.32	232.91

4. CONCLUSIÓN

Las medidas realizadas sobre las películas de LCMO depositadas por ablación láser sobre sustratos de STO reflejaron una fuerte dependencia de las propiedades estructurales, y morfológicas con la fluencia del láser, de modo que, podemos afirmar que dentro del rango de variación de la fluencia la disminución de la misma conduce a películas con superficie menos rugosa y con mayor grado de cristalinidad afectado de este modo las propiedades de trasporte.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración del laboratorio de películas delgadas *West Virginia University*, por el apoyo técnico en la caracterización de las películas.

5. Referencias bibliográficas

[1] O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, B. Leybold, H-U. Habermeier. Phys. Rev. B, 1998, **58** (12): 8065-8074

[2] M. Bonelli, C. Casiraghi , A. Miotello, P. Mosaner, P.M. Ossi. Surface and Coatings Technology, 2002, **151** -152, 303–307

[3] L. A. Cáceres Días, Granada, H. Riascos, et al. Rev. Col. de Física, 2008, **40** (1) 26-30

[4] A. C. García, M. Medina, et. al. Rev. Col. de Física, 2008, **40** (1) 20-24

[5] O. Arnache, J Urquijo, F. J. Molina, M. Pérez, F. Mondragon, D. Girata; Rev. Col. de Física, 2006, **38** (2)

[6] C. W Sánchez, M. E. Gómez, et al. Rev. Col. de Física, 2007, **39** (1)

[7] M. Kawasaki, et al. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 1999, **63** 49–57

[8] L. M. Berndt, V. Balbarin, Y. Suzuki, Appl. Phys. Lett. 2000, **77** 2903–2905.

[9] J. Mitra, M. Paranjape, A. K. Raychaudhuri, N. D. Mathur, M. G. Blamire, Phys. Rev. B. 2005, **71** (9) 414-426.

[10] S. Canulescu, et al. Appl. Surf. Science. 2007, **253**, 8174–8178

[11] P. G. Radaelli**,** D. E. Cox, L. Capogna, S.-W. Cheong, M. Marezio. Phys. Rev. B. 1999, **59** (22) 14440- 14445

[12] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, M. Marezio. Phys. Rev. Lett. 1995, **75** (18), 3336

[13] P. Prieto. Rev. Acad. Col. Cien. 2005, **29** (112): 395-409

[14] S. Soltan, J. Albrecht, and H-U Habermeier. Phys. Rev. B 70 144517, 2004

[15] L. Signorini, M. Riva, M. Cantón, R. Bertacco, F. Ciccacci, Thin solid films, 2006, **515**, 416-499