

Transición inducida por campo
eléctrico en láminas delgadas de
 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Tesis de Licenciatura en Física

Alumno: German Bridoux

Directora: Silvia Pérez Heluani

Departamento de Física Facultad de Ciencias
Exactas y Tecnología

Universidad Nacional de Tucumán

Abril 2003

Capítulo 1

Las Manganitas: Generalidades.

1.1 Introducción

El estudio de los óxidos de manganeso con estructura similar a la de la perovskita, también conocidos como "manganitas", se encuentra actualmente entre las principales líneas de investigación en el área de la Física de la Materia Condensada.

Las manganitas, conocidas desde la década del 50, despertaron gran interés al observarse que la presencia de un campo magnético produce una gran disminución en la resistencia eléctrica del material. Esta variación, conocida normalmente como magnetoresistencia y definida como

$$\%MR = \frac{R(H = 0) - R(H)}{R(H = 0)} * 100 \quad (1.1)$$

, fue denominada magnetoresistencia colosal (CMR) y motiva el renovado interés que despertaron estos materiales en los últimos diez años debido a su potencial utilización en el desarrollo de sensores y memorias magnéticas, entre otras aplicaciones tecnológicas.

Las manganitas fueron descubiertas por Jonker y van Santen [1] en 1950, al estudiar las propiedades ferromagnéticas de cristales mixtos de $\text{LaMnO}_3\text{-CaMnO}_3$, $\text{LaMnO}_3\text{-SrMnO}_3$ y $\text{LaMnO}_3\text{-BaMnO}_3$.

Posteriormente, experiencias de dispersión de neutrones [2] permitieron observar la existencia de fases ferromagnética (FM) y antiferromagnética (AFM) en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

En 1951, Zener [3] propuso un mecanismo que permitía explicar la existencia de ferromagnetismo en manganitas. Este mecanismo se denominó de Doble Intercambio (DI).

En 1967, Searle y otros reportaron por primera vez la existencia de MR en [4] monocristales de $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$.

El renovado interés despertado por las manganitas a partir de la década del 90 comenzó con la observación de elevados valores de MR en $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$ [5] y en $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ [6]. Posteriormente, Jin y colaboradores [7] obtuvieron en films delgados de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ valores de MR de un 99.92% a una temperatura de 77K. En base a estas propiedades, en los últimos años se han reportado con frecuencia progresos en el desarrollo de dispositivos tecnológicos de manganitas (ver, por ejemplo [8, 9]).

1.2 Composición y estructura de las manganitas

La formula general de las manganitas es $\text{T}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$), siendo T una tierra rara trivalente o Bi^{3+} y D un metal alcalino divalente o Pb^{2+} . Cada oxígeno se encuentra en un estado de oxidación O^{-2} , mientras que los átomos de Mn poseen estados de oxidación 3+ y 4+ en proporciones (1-x) y x, respectivamente. Estos compuestos presentan una estructura cúbica tipo perovskita, como se muestra en la Figura 1.1.

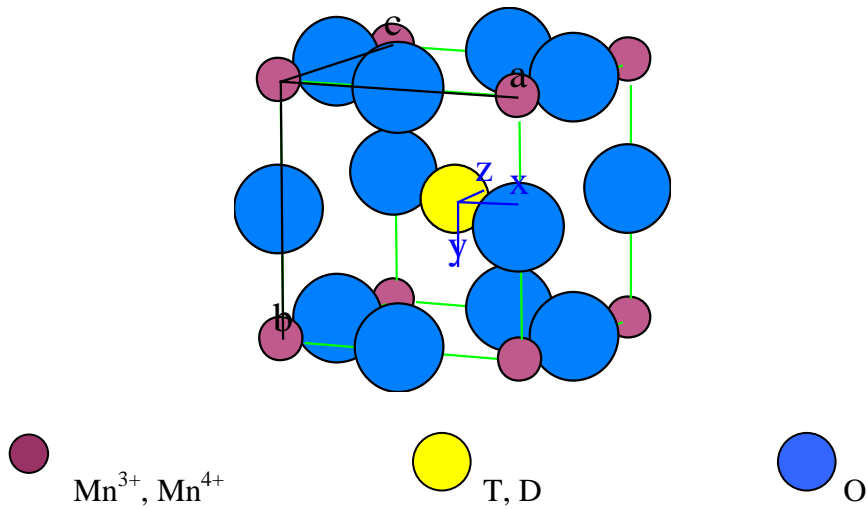


Figura 1.1: Estructura de una perovskita ideal

Cada ión de manganeso se encuentra en el centro de un octaedro formado por iones de oxígeno. Las redes cristalinas de las manganitas pueden presentar distorsiones, desviándose de la estructura cúbica. Una de las posibles distorsiones se produce mediante la deformación de los octaedros MnO_6 . Estos pueden elongarse en la dirección del plano a-b, desplazando a los cationes T o D del centro geométrico de la cavidad a una posición en la que poseen un número de coordinación menor a doce.

La distorsión estructural que poseen las perovskitas de fórmula general ABO_3 (de acuerdo a lo definido anteriormente, $\text{A}=\text{T}_{1-x}\text{D}_x$ y $\text{B}=\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x$), se relaciona con un coeficiente llamado factor de tolerancia, definido por Goldschmidt [11] de la siguiente manera

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \quad (1.2)$$

, donde r_i ($i=\text{A}, \text{B}$ u O) representan el radio iónico (promediado cuando sea necesario) de cada elemento.

Para $t=1$, la estructura de la perovskita es cúbica. A medida que t decrece, la estructura pasa a ser romboédrica ($0.96 < t < 1$) y posteriormente ortorrómbica ($t < 0.96$),

situación en que la ligadura Mn-O-Mn se "dobla", desviándose el ángulo de ésta de $\theta = 180^\circ$. En el caso de la estructura ortorrómbica, θ varía continuamente con el factor de tolerancia t . En la Figura 1.2 se muestran las estructuras ortorrómbicas y romboédricas de las perovskitas distorsionadas.

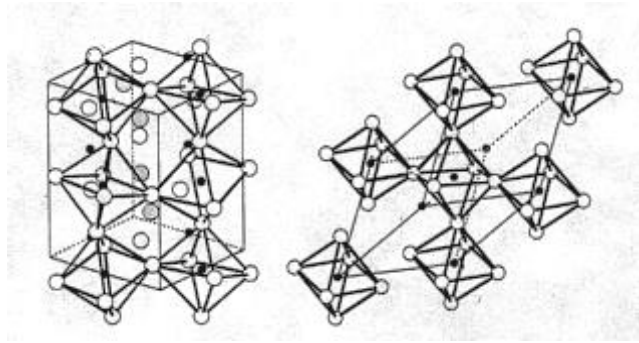


Figura 1.2: Estructuras ortorrómbica y romboédrica de perovskitas distorsionadas

1.3 Estructura electrónica

Como se describió anteriormente, los iones de manganeso presentes en las manganitas se encuentran rodeados por un octaedro formado por oxígenos. Estos octaedros producen una remoción parcial en la degeneración de los orbitales de valencia 3d de cada ion de manganeso en la red, dando lugar a niveles t_{2g} de menor energía y niveles e_g de mayor energía.

Por otra parte, la interacción electrónica con la red cristalina produce una rotura adicional de la degeneración mediante el efecto Jahn-Teller [10] (en simultaneo con la deformación de los octaedros MnO_6 , explicada en la sección anterior) de los niveles e_g y t_{2g} , originándose un esquema de niveles como se muestra en la Figura 1.3.

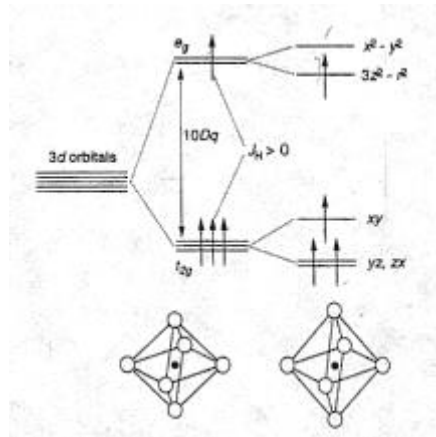


Figura 1.3: Estructura electrónica de los iones Mn en las manganitas

En los compuestos con $x=0$, o sea cuando la fracción de metal alcalino dopante es nula (y por lo tanto la fracción de iones Mn^{4+} también lo es), los sitios de Mn presentan una configuración electrónica $t_{2g}^3 e_g^1$, siendo el spin total $S=2$. Los electrones que pertenecen a la banda inferior t_{2g} están fuertemente localizados sobre el ion de manganeso, y poseen un spin local $S=3/2$, mientras que los electrones pertenecientes a la banda superior e_g están fuertemente hibridizados con los niveles 2p del oxígeno, formando ligaduras Mn-O-Mn. Los cuatro electrones de valencia de cada ion de manganeso están acoplados ferromagnéticamente mediante la regla de Hund, con una energía de intercambio J_H .

Estos compuestos, de fórmula general $TMnO_3$ (con T una tierra rara trivalente) se caracterizan por ser aislantes de tipo Mott y antiferromagnéticos (debido a la interacción de superintercambio entre iones de manganeso vecinos).

Al substituir la tierra rara trivalente T por un metal divalente D, una fracción de iones Mn^{3+} pasan a ser Mn^{4+} , produciéndose huecos en la banda e_g , los que permiten al material tener un comportamiento de tipo metálico para ciertos niveles de dopante.

1.4 El modelo de doble intercambio y la magnetoresistencia cerca de T_c

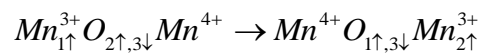
Gran parte de las primeras investigaciones teóricas realizadas sobre manganitas intentaron dar una descripción cualitativa de la correlación entre las propiedades magnéticas y de transporte observadas experimentalmente a bajas temperaturas. En particular, se intentó justificar el aumento de la conductividad eléctrica al aumentar la polarización de spin de las cargas móviles. En 1951, Clarence Zener [3] propuso su modelo de Doble Intercambio (DI). Este modelo "permitía" la existencia de cargas móviles en manganitas mediante la generación de estados polarizados en spin.

Zener formuló su modelo en base a las siguientes suposiciones:

- 1) el spin de cada portador es siempre paralelo al spin iónico local, o sea, en cada ion los electrones cumplen con la regla de Hund.
- 2) Los portadores no cambian su orientación de spin al moverse. Por lo tanto, solo pueden saltar de un ion a otro si los spines de ambos iones no son antiparalelos.
- 3) Cuando el salto está permitido, la energía del estado fundamental es más baja, debido a que los portadores pueden participar de las ligaduras.

La combinación de estos tres factores da como resultado una menor energía para la configuración ferromagnética.

El movimiento de los portadores en este modelo puede ser esquematizado mediante el diagrama



donde 1,2 y 3 etiquetan a los electrones pertenecientes al oxígeno entre iones-Mn o a los electrones e_g de los iones-Mn. En este proceso ocurren simultáneamente dos movimientos electrónicos: el del electrón 2 moviéndose desde el oxígeno hacia el ion-Mn de la derecha, y el del electrón 1 desde el ion-Mn de la izquierda hacia el oxígeno. Debido a este movimiento simultáneo se origina el nombre "doble intercambio", como se muestra en la Figura 1.4

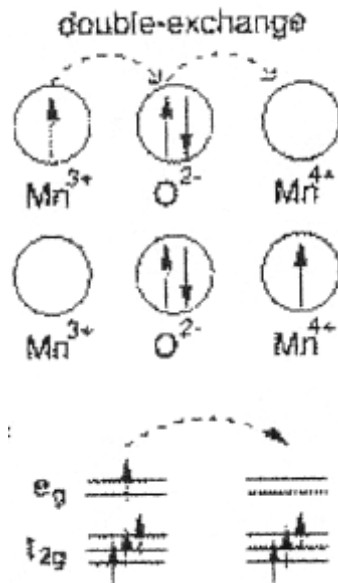
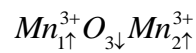


Figura 1.4: Diagrama del mecanismo de doble intercambio

En 1955, Anderson y Hasegawa [12] propusieron una manera alternativa de visualizar el mecanismo de doble intercambio. Según ellos, el salto de un estado a otro es a través de un estado intermedio



También demostraron que en la aproximación de acoplamiento fuerte ($J_H \gg t_{i,j}$) la interacción de salto efectiva entre los sitios de Mn i y j esta dada por

$$t_{i,j} = t_{i,j}^0 \cos(\theta_{i,j}/2)$$

donde $\theta_{i,j}$ es el ángulo relativo entre los spines vecinos (notar que se los trata como spines clásicos).

De acuerdo a esta ecuación, la probabilidad de salto es máxima si $\theta=0$, mientras que si $\theta=\pi$ (caso en el que existe un "fondo" antiferromagnético) el salto esta prohibido.

El modelo de Zener permite dar una explicación sencilla e intuitiva del mecanismo de magnetoresistencia existente en manganitas en las cercanías de la temperatura de Curie, como se detalla a continuación:

La existencia de vacancias electrónicas (huecos), permite a los electrones e_g "saltar" de un ion Mn^{3+} a un Mn^{4+} , dependiendo la probabilidad de salto de la configuración relativa de los spines locales. De acuerdo a lo discutido, el estado ferromagnético se estabiliza al maximizar la energía cinética de los electrones de conducción ($\theta_{i,j}=0$). Cuando la temperatura se eleva a valores cercanos de la temperatura de ordenamiento ferromagnético (T_c), los spines del sistema comienza a desordenarse por agitación térmica, y por lo tanto, la interacción efectiva de salto también disminuye (y la resistencia eléctrica aumenta). Si en esta situación se aplica un campo magnético externo, este contribuirá a disminuir el desorden térmico, mejorando la alineación de los spines y produciéndose un aumento en la interacción de salto de los electrones e_g , mejorándose así la conductividad. Como los spines locales son relativamente fáciles de alinear por un campo externo, es esperable observar un valor considerable de MR en las cercanías de T_c , tal como se verifica experimentalmente en diversas manganitas.

1.5 Otros mecanismos de interacción en las manganitas

Si bien el mecanismo de doble intercambio fue un importante primer paso en el intento por comprender la física subyacente detrás de la magnetoresistencia colosal en manganitas, existen numerosos casos en los que el modelo falla. Por ejemplo, este modelo es incapaz de explicar el comportamiento semiconductor (o aislante) que presentan las manganitas a temperaturas por encima de T_c . Teorías más recientes dan cuenta de un escenario más complejo que el del mecanismo de doble intercambio, en el que cobra importancia el efecto de Jahn-Teller presente en los iones Mn^{3+} . Este efecto produce un importante acoplamiento electrón-fonón que persiste aun para densidades en las que existe un estado fundamental de tipo ferromagnético. De hecho, en el límite $x=0$ o para x pequeño, se ha demostrado la existencia de claras distorsiones estructurales en la estructura de las manganitas [13], lo que confirma la existencia de acoplamientos de tipo Jahn-Teller.

En este contexto es natural imaginar la existencia de pequeños polarones (definidos por Holstein en 1950 [14]) en la red. Un polarón se puede pensar como una

cuasi partícula asociada a una distorsión local de la red cristalina (fonones localizados) alrededor de una carga. Si la carga polariza el momento magnético de los iones que están a su alrededor formando una pequeña región ferromagnética, se lo denomina polarón magnético. Se supone que estas pseudopartículas juegan un rol importante en las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas en temperaturas algo mayores que T_c .

Millis, Shraiman y Muller [15] propusieron que en la física de las manganitas cobra importancia el parámetro

$$\lambda_{\text{eff}} = E_{\text{JT}}/T_{\text{eff}} \quad (1.3)$$

donde E_{JT} es la energía de atrapamiento estático de cada octaedro (relacionada con el efecto Jahn-Teller y a la interacción electrón-fonón) y t_{eff} es la interacción de salto efectivo, de acuerdo al modelo de DI. En este contexto, conjeturaron que para temperaturas mayores a T_c el parámetro λ_{eff} se hace mayor que un valor crítico, dando lugar a un comportamiento de tipo aislante o semiconductor, debido a la localización de los electrones e_g . Igualmente, cuando λ_{eff} se hace menor que ese valor crítico (para temperaturas menores que T_c) se induce el comportamiento metálico.

Finalmente es bueno remarcar que no es posible conocer completamente la física de las manganitas mediante las interacciones descritas anteriormente, esto es, mediante el mecanismo de doble intercambio y la interacción electrón-fonón asociada al efecto Jahn-Teller y a la formación de polarones. Se ha sugerido que otras interacciones o excitaciones, tales como superintercambio antiferromagnético entre spines locales, interacciones coulombianas y de intercambio entre los electrones e_g , también compiten con el DI, produciéndose así los complejos diagramas de fases propios de las manganitas.

1.6 El sistema $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

El $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ es el sistema de DI más canónico, debido a que presenta un ancho de banda electrónico "grande", por lo que las interacciones electrón-fonón y coulombianas entre electrones son débiles.

En la Figura 1.5 se muestra la evolución del factor de tolerancia al variar la fracción de dopante x. Para obtener esta curva se utilizaron los siguientes radios iónicos [1]

$$\text{La}^{3+}=0.122\text{nm} , \text{Sr}^{2+}=0.127\text{nm} , \text{Mn}^{3+}=0.07\text{nm} , \text{Mn}^{4+}=0.052\text{nm} , \text{O}^{2-}=0.132\text{nm}.$$

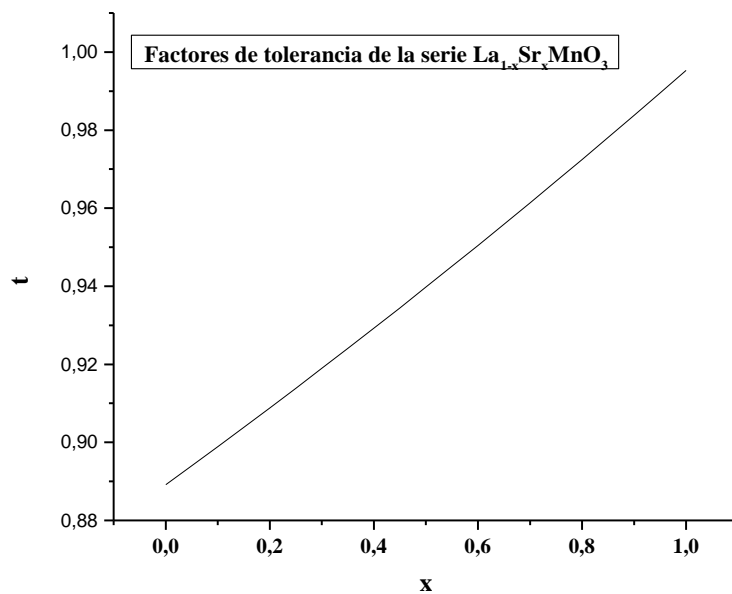


Figura 1.5: Factores de tolerancia del $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, para distintos dopajes (x)

En la Figura 1.6 se muestran curvas de resistencia en función de la temperatura, obtenidas por Urushibara y colab [16], para distintas densidades x, en monocristales de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Las temperaturas de ordenamiento ferromagnético se indican con flechas

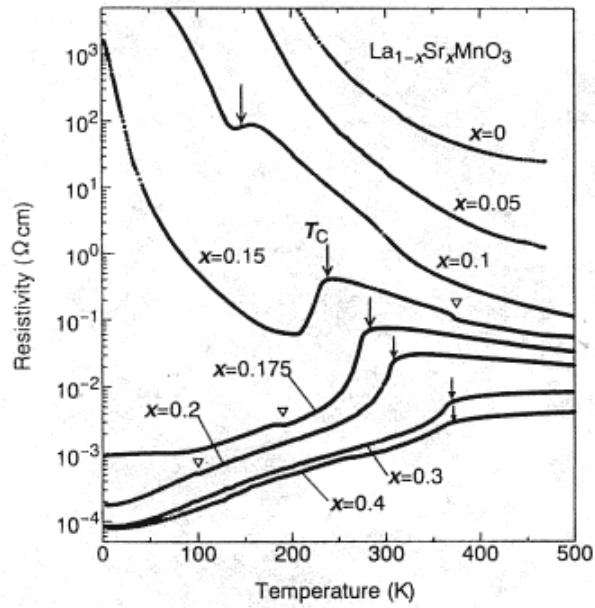


Figura 1.6: Resistencia en función de la temperatura de muestras masivas de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

En base a estas mediciones Tokura y colab [17] determinaron el diagrama de fases electrónico que se muestra en la Figura 1.7

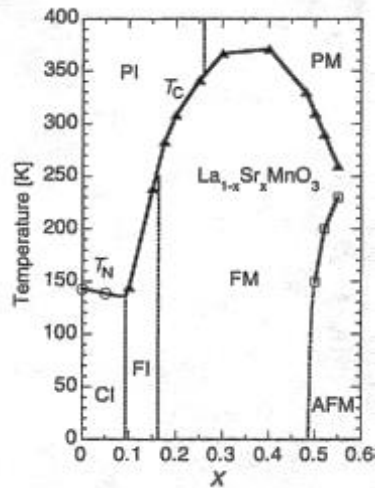


Figura 1.7: Diagrama de fases del sistema $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. M=Metálico, I=Aislante, P=Paramagnético, F=Ferromagnético, AFM=Antiferromagnético C=Spines oblicuos.

Del diagrama de fases anterior es posible observar que para concentraciones tales como $x=0.4$ el sistema presenta un comportamiento de tipo metálico (definido

como $d\rho/dT > 0$) aun por encima de la temperatura de ordenamiento ferromagnético T_c . A densidades por encima de $x=0.5$ el sistema se estabiliza en un estado metálico antiferromagnético de tipo A. Para concentraciones por debajo de $x=0.3$ y temperaturas mayores a T_c , el material se vuelve aislante (o semiconductor), produciéndose una transición $FM \rightarrow PI$ al aumentar la temperatura. Para valores de $x=0.17$ o ligeramente menores, el material se mantiene aislante aun para bajas temperaturas.

Estudios realizados por Tokura y colab.[18] mostraron que la MR se hace máxima para densidades cercanas a $x=0.17$, o sea, en la region de transición entre el comportamiento metálico y aislante a baja temperaturas. En la Figura 1.8 se muestra dicho efecto magnetoresistivo.

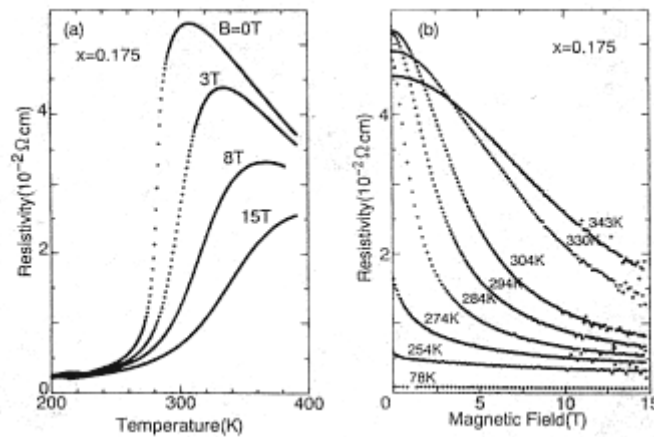


Figura 1.8: Magnetoresistencia de muestras de $La_{0.83}Sr_{0.17}MnO_3$

Es bueno destacar que la T_c es relativamente alta (y cercana a los 300K de temperatura ambiente), lo que es conveniente desde el punto de vista las de potenciales aplicaciones de estos materiales.

1.7 El sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$

Las manganitas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ presentan algunas características propias del sistema $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, tales como la existencia de una robusta fase ferromagnética para ciertos niveles de dopaje. Sin embargo, estos compuestos presentan propiedades que se desvían fuertemente del comportamiento de DI, tal como la existencia de fases de orden

de carga. En base a esto, el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ se lo clasifica entre las manganitas de ancho de banda "intermedio".

El radio iónico del $\text{Ca}^{2+}=0.106\text{nm}$ ($<0.127\text{ nm}$, el radio iónico del Sr^{2+}) hace que estas manganitas tengan factores de tolerancia menores a los de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, y por lo tanto presentan mas distorsiones estructurales. En la Figura 1.9 se grafican el factor de tolerancia de este sistema en función de la fracción dopante x .

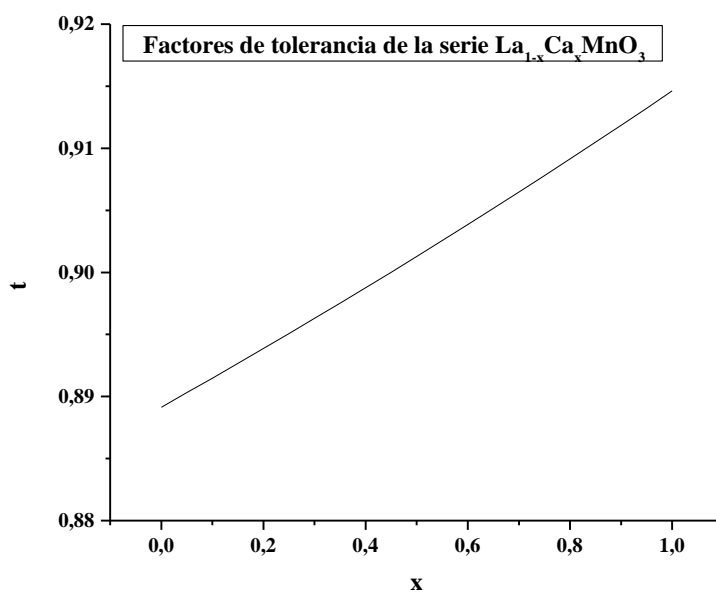


Figura 1.9: Factores de tolerancia del $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, para distintos dopajes (x)

En la Figura 1.10 se muestra el diagrama de fases del $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, obtenido por Schiffer y colab [19]

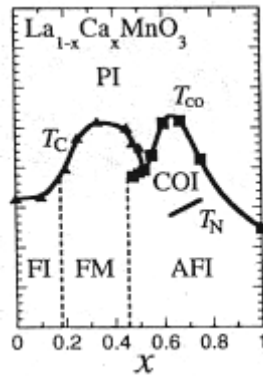


Figura 1.10: Diagrama de fases del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$,

Para bajas temperaturas, el sistema presenta tres fases diferentes dependiendo de la fracción de Ca dopante: aislante-ferromagnético (FI), metal-ferromagnético (FM) y aislante con orden de carga (COI) (con una fase aislante-antiferromagnético (AFI) dentro de COI).

Para altas temperaturas el único estado existente es aislante paramagnético (PI).

En la región de $x < 0.5$ el diagrama de fases presenta características similares al de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, existiendo una transición magnética $P \rightarrow F$ al bajar la temperatura. En el rango $0.2 < x < 0.5$ esta transición está asociada con un cambio en el comportamiento de la resistencia eléctrica, pasando de un comportamiento aislante a altas temperaturas a un comportamiento metálico a bajas temperaturas, apareciendo un pico en la resistencia a una temperatura T_p cercana a T_c .

En la Figura 1.11 se muestran resultados de resistencia y magnetización en función de la temperatura obtenidos por Schiffer y colab. [19] para $x=0.25$. Notar que la MR alcanza un pico (de alrededor del 80%) en las cercanías de T_c , y luego se mantiene en valores de 20-30% por debajo de T_c .

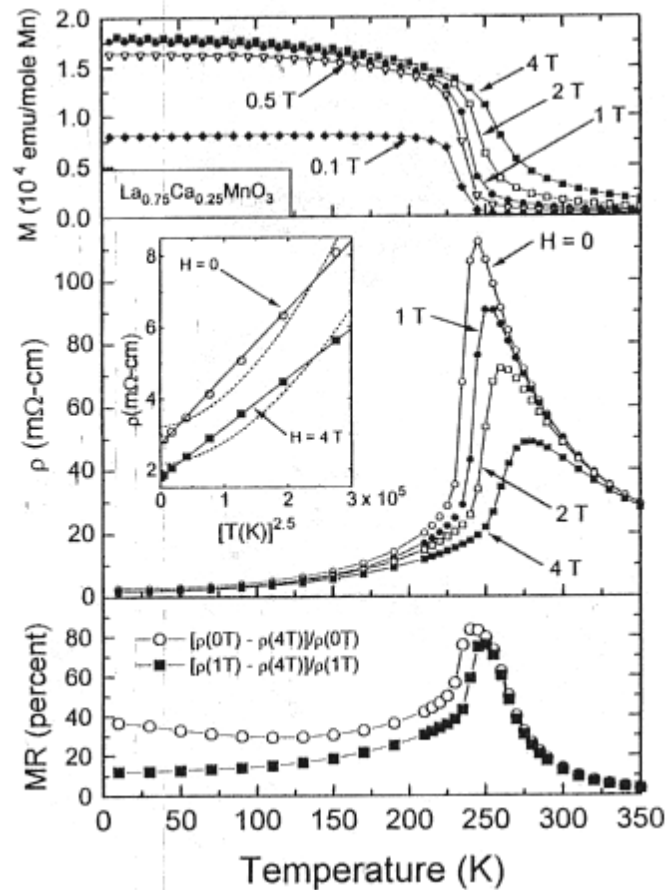


Figura 1.11: Resistencia y magnetización en función de la temperatura de muestras de $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$,

Neumerier y colab. [20] encontraron, en compuestos con $x=0.21$, que también es posible obtener cambios en la resistencia eléctrica mediante la aplicación de presión hidrostática. Estas variaciones son comparables a las obtenidos al aplicar un campo magnético. En cambio, mediciones realizadas por Ibarra y De Teresa [21] en compuestos con $x=10$ muestran que el efecto de MR con campos de hasta 12 T no es importante

Para compuestos con $x \geq 0.5$, la repulsion coulombiana origina procesos de localización electrónica que desestabilizan a la fase ferromagnética, dando lugar a la formación de la fase CO. En esta fase, los electrones e_g se localizan en la red cristalina formando un arreglo periódico y creando un ordenamiento espacial de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . Esta localización suprime el mecanismo de DI, por lo que los spines se ordenan antiferromagnéticamente debido a la interacción de superintercambio entre los iones Mn.

Ibarra y De Teresa [21] mostraron que para $x=0.65$, o sea en el régimen de CO, campos magnéticos de hasta 12 T no son suficientes para desestabilizar la fase aislante.

Los datos detallados anteriormente demuestran que para obtener un efecto magnetoresistivo importante es necesario que la fracción de dopante x se encuentre en el rango del comportamiento metálico-ferromagnético .

Para dopajes cercanos a $x = 0.5$, las escalas de energías de los mecanismos de doble intercambio y de orden de carga son comparables, por lo que estos compuestos presentan ambos estados, conectados entre si por transiciones de 1er orden. El compuesto $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ se caracteriza por poseer una transición magnética $\text{P} \rightarrow \text{F}$ a $T_c=225$ K, volviéndose posteriormente un antiferromagneto con orden de carga a $T_N=180$ K. Posteriormente se analizara en detalle el comportamiento de este material.

1.8 El sistema $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Los compuestos de fórmula general $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ pertenecen a las manganitas denominadas "de ancho de banda pequeño".

El radio iónico del $\text{Pr}^{3+} = 0.116$ nm (< 0.122 nm, el radio iónico del La^{3+}) hace que estas manganitas presentan factores de tolerancia menores que los sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ y $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (y por lo tanto presentaran mas distorsiones estructurales).

En esta serie de manganitas, la distorsión ortorrómbica se hace considerable, lo que provoca que las ligaduras Mn-O-Mn estén fuertemente deformadas. En consecuencia, el mecanismo de DI deja de ser dominante frente a otras inestabilidades electrónicas como el orden de carga o las interacciones de superintercambio.

En la Figura 1.12 se muestra parte del diagrama de fases electrónico del compuesto $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [22]

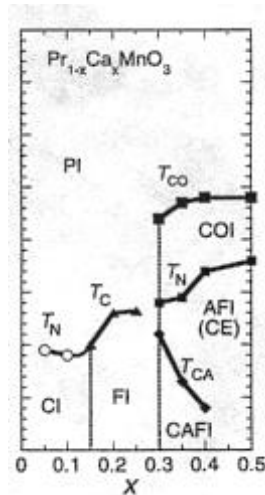


Figura 1.12: Diagrama de fases del sistema $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$,

Para $x > 0.3$ y temperaturas por debajo de 220-240 K el material presenta una fase con orden de carga (CO), mientras que no existe una fase metálica y ferromagnética para ningún valor de x . La fase CO presenta sucesivas transiciones magnéticas hacia fases aislante-antiferromagnética (AFI) y aislante de spines oblicuos (CAFI).

El efecto que posee la aplicación de campos magnéticos sobre la fase CO es remarcable. Tomioka y Tokura [23] demostraron que para $x=0.3$, la aplicación de un campo de 4 T es suficiente para desestabilizar el orden de carga, dando lugar a un comportamiento de tipo metálico. Mediciones posteriores mostraron que este estado metálico es también ferromagnético, dando lugar a un fenómeno curioso: un campo relativamente pequeño logra estabilizar una fase que no se encuentra presente en el diagrama de fases para campos nulos.

En el mismo trabajo se demuestra que para $x > 0.3$, el campo necesario para suprimir el orden de carga se hace mayor, por ejemplo, para $x=0.5$ este valor es de aproximadamente 25 T.

1.9 Películas delgadas de manganitas.

Las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas de las películas delgadas suelen diferenciarse de las características del material masivo (o "bulk").

Estas modificaciones dependen del sustrato sobre el que son crecidos los films y de la epitaxialidad, orientación y espesor de éstos. Estos parámetros determinan las tensiones (o "stress") a las que está sometido el material en la película delgada, las que provocan modificaciones estructurales del mismo.

Una manera adecuada de cuantificar la distorsión estructural inducida por el sustrato en la estructura del material, es utilizando el parámetro

$$D = d_{ep}/d_{fp} \quad (1.4)$$

donde d_{ep} y d_{fp} son los parámetros de red de la película delgada (epitaxial) en el plano del sustrato y en la dirección perpendicular a éste, respectivamente. Cuanto más tensionado esté el film, más se alejará su estructura de la de una perovskita ideal ($D \cong 1$).

Las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas son particularmente sensibles a estas pequeñas distorsiones estructurales, lo que explica las notables diferencias en las propiedades de magnetotransporte observadas a menudo en muestras masivas y delgadas de manganitas con idéntica composición.

1.9.1 La importancia del "stress" en películas delgadas: Supresión del estado CO en films de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.5, 0.6$)

Trabajos recientes de Prellier y colab. [24, 25] en films delgados epitaxiales de $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ sobre SrTiO_3 muestran que es posible inducir una transición aislante-metal por debajo de 240 K aplicando con un campo magnético de "sólo" 7T. Recordemos que el $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ masivo, para bajas temperaturas, presenta una fase aislante con orden de carga que se desestabiliza para campos mayores de 25 T.

En la Figura 1.13 [24] se muestran las curvas de resistividad con y sin campo magnético para films con distintos espesores.

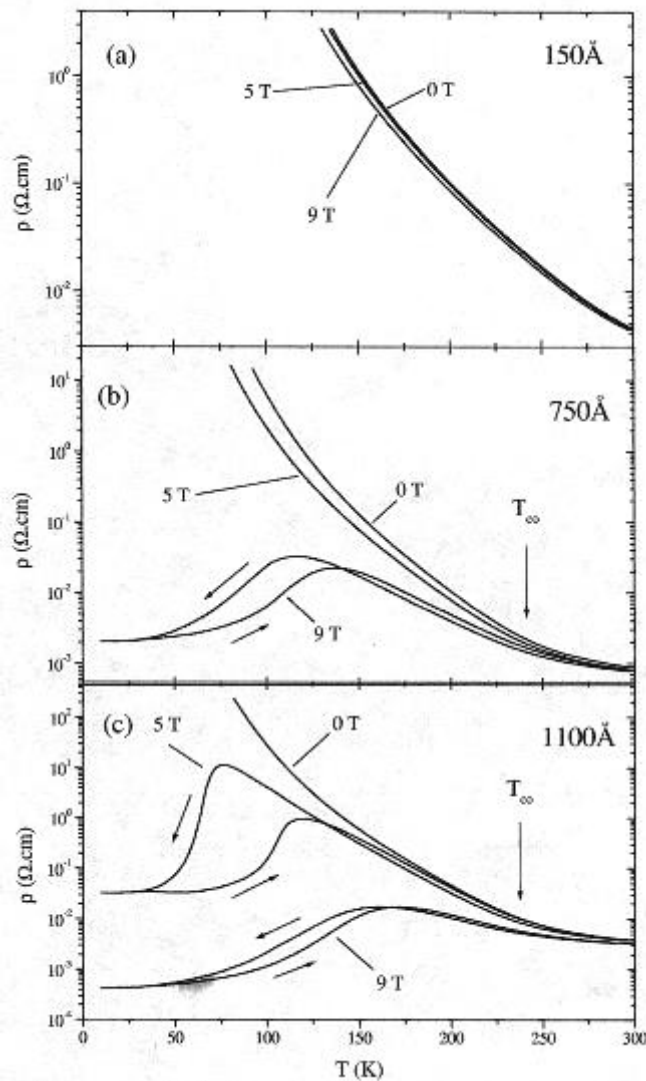


Figura 1.13: Resistencia un función de la temperatura, para distintos campos aplicados, de films delgados de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ de distintos espesores.

De los gráficos anteriores se ve que el campo crítico necesario para inducir el comportamiento metálico depende fuertemente del espesor del film, siendo menor para films mas gruesos. Esta reducción del campo crítico al aumentar el espesor es explicada en función de la distorsión estructural inducida en el material por el sustrato.

En la Figura 1.14 [24] se muestra la evolución de los parámetros de red de la estructura de los film delgados de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3/SrTiO_3$ en el plano del sustrato y en la dirección perpendicular a éste, al variar el espesor de las muestras. En el inserto se grafica la variación del factor de distorsión D al variar el espesor.

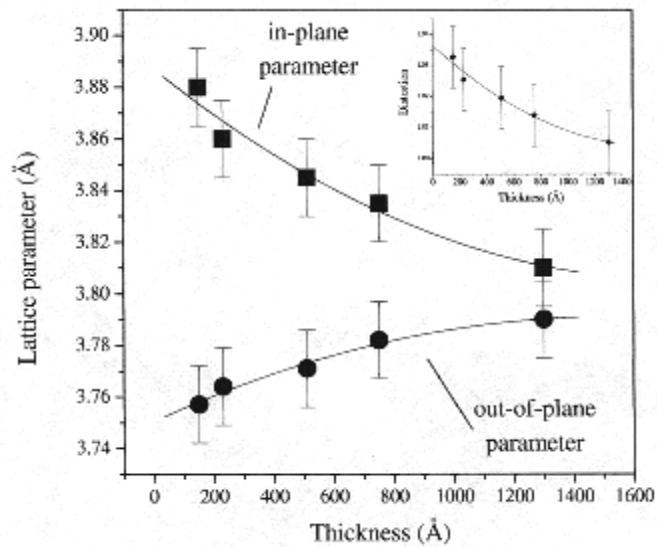


Figura 1.14: Evolución de los parámetros de red de muestras delgadas de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ de distintos espesores

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, Prellier sugiere que la distorsión estructural impuesta por el sustrato al film delgado desestabiliza el estado de CO (característico del material masivo). Al aumentar el espesor de los films la distorsión inducida por el sustrato se hace menor (al producirse un relajamiento en las tensiones). Simultáneamente, el campo magnético necesario para suprimir el orden de carga se hace menor para films mas gruesos, por lo que se concluye que las distorsiones estructurales pequeñas (cercanas a 1) favorecen la supresión del estado CO.

En trabajos posteriores, Prellier y colab. [26] encontraron que la desestabilización del estado CO es mas "fácil" (o sea que se requieren campos magnéticos menos intensos) en películas delgadas epitaxiales de $Pr_{0.5}Ca_{0.6}MnO_3$ crecidas sobre $LaAlO_3$, con respecto a muestras similares depositadas sobre STO. Como el desajuste que presentan las estructuras de $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ y LAO es menor que el existente entre $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ y STO, nuevamente se observa que la desestabilización del estado CO es mayor cuando las distorsiones impuestas por el sustrato son pequeñas.

1.9.2 La importancia de la oxigenación en las propiedades de magnetotransporte.

Otro parámetro importante en las propiedades de los films delgados de manganitas es la estequiometría de oxígeno que adquieren durante el proceso de crecimiento. Dicha estequiometría varía según las condiciones de fabricación del film, y puede ser modificada posteriormente a través de tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno.

El exceso de oxígeno introduce vacancias adicionales de electrones, lo que modifica la relación Mn^{3+}/Mn^{4+} al aumentar la proporción de iones Mn^{4+} . Este proceso es conocido como "self-doping", dado que el efecto neto es equivalente a una modificación efectiva de la fracción de catión dopante.

En la Figura 1.15 se muestran curvas de magnetización y resistividad en función de la temperatura de films delgados de $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ y $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$ sobre $LaAlO_3$ [27], antes y después de un tratamiento térmico de oxigenación a 800° durante diez horas.

A partir de dichas figuras se puede ver que el aumento en la estequiometría de oxígeno favorece el comportamiento ferromagnético y metálico. En la muestra de $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ el tratamiento térmico produce una disminución en los valores de resistividad, así como un desplazamiento de la transición metal-aislante hacia temperaturas mayores. En la muestra de $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$ el cambio es aun más crítico, ya que la muestra oxigenada posee un comportamiento metálico que no presenta la muestra sin tratar.

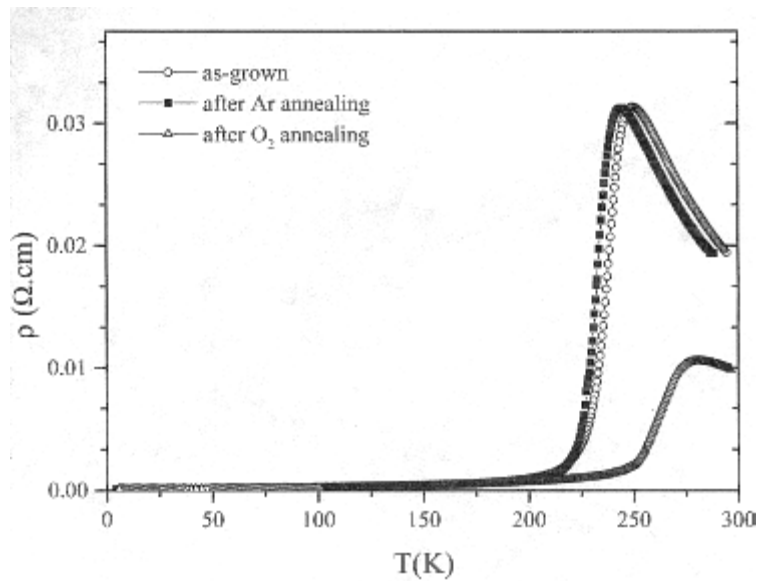
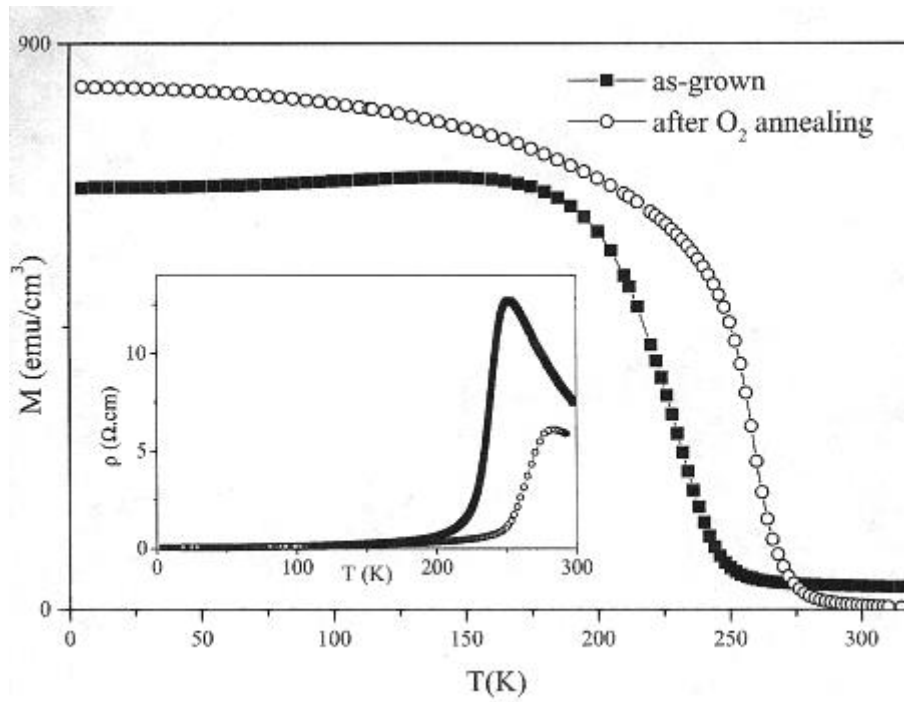


Figura 1.15: Magnetización y resistividad en función de la temperatura de muestras delgadas de $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ (arriba) y $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$ (abajo), antes y después de ser sometidas a tratamientos térmicos de oxigenación

1.10 Modelos teóricos para el cálculo de la resistividad

Podemos separar el estudio de la resistividad en función de la temperatura en tres zonas: a) para temperaturas mayores que T_c , b) para temperaturas menores que T_c y c) para temperaturas cercanas a T_c .

a) *para temperaturas mayores que T_c* : en esta región de temperaturas, la resistividad depende del acoplamiento electrón-fonón y en general presenta un comportamiento semiconductor. Los modelos utilizados comunmente en la literatura [92] para calcular $\rho(T)$ a altas temperaturas se describen brevemente a continuación:

- ◆ *Modelo band – gap, Ley de Arrhenius*: Se utiliza para modelar un comportamiento por activación debido a la existencia de un band gap E_g o a un límite en la movilidad. Por lo tanto, se puede utilizar la ecuación (3):

$$\rho = \rho_{\infty} \exp\left[\frac{E_g}{2kT}\right] \quad (3)$$

Sin embargo, esta ley es una aproximación muy burda para describir el comportamiento observado ya que no tiene en cuenta la dependencia de la movilidad y el número de portadores con la temperatura.

- ◆ *Modelo de conducción por pequeños polarones*: Este modelo conduce a una dependencia de la movilidad con la temperatura que puede separarse en dos regímenes:
- ◆ En el régimen adiabático el movimiento de los portadores de carga es mayor que las vibraciones de la red y la movilidad está dada por:

$$\mu = \frac{3ea^2}{2} \frac{\omega_0}{2\pi kT} \exp\left[-\frac{W_p}{kT}\right] \quad (4)$$

donde $W_p = E_p / 2 - t$, E_p es la energía de la formación de polarones, t la integral de transferencia electrónica, que es del orden de 0.6 eV, ω_0 la frecuencia longitudinal óptica del fonón la cual se puede estimar como $\omega_0 \approx \Theta_D / 2$. a es la distancia de salto y e la carga electrónica. La ecuación (4) es válida para temperaturas mayores que la mitad de la temperatura de Debye Θ_D .

La distancia de salto a se define, en función de la longitud de localización, [?] como:

$$a = \left(\frac{9\xi}{8\pi N(E_F)kBT} \right)^{1/4} \quad (5)$$

Donde $N(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi. Este valor puede obtenerse de mediciones del calor específico. ξ es la longitud de localización, cuyo valor es del orden de la separación Mn-Mn. A es del orden de los 7 Å. Para films epitaxiales, el límite adiabático se ajusta bien a los datos experimentales.

- ◆ En el límite no adiabático, el movimiento de los portadores de carga es menor que las vibraciones de la red y la movilidad está dada por:

$$\mu = \frac{3ea^2}{2\hbar} \frac{t^2}{kT} \left(\frac{\pi}{4W_p kT} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{W_p}{kT} \right] \quad (6)$$

con $W_p = E_p/2$. El límite no adiabático puede aplicarse si:

$$t \ll t_{\text{máx}} = \left(\frac{2W_p kT}{\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{\hbar\omega_0}{\pi} \right)^{1/2} \quad (7)$$

el valor de la resistividad se obtiene a partir de $\rho = 1/(\eta e \mu)$, donde η es la densidad de portadores.

- ◆ *Modelo de salto de rango variable (VRH)*: Si los portadores están localizados por fluctuaciones variables del potencial, la expresión VRH de Mott, ecuación (8), es apropiada para describir los datos experimentales.

$$\rho = \rho_{\infty} \exp\left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (8)$$

La temperatura T_0 está relacionada con la longitud de localización ξ mediante la ecuación (9), donde $N(E_F)$ es la densidad de estados en el nivel de Fermi.

$$kT_0 = \frac{24}{\pi N(E_F) \xi^3} \quad (9)$$

Se aplica bien a films policristalinos. Esta relacionado entre otras cosas, al proceso de tuneleo através de bordes de grano.

b) *para temperaturas menores que T_c* : Para temperaturas por debajo de la temperatura de Curie, la resistividad suele aproximarse por una función polinómica en T.

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \rho_3 T^5 + \rho_4 T^{9/2} \quad (10)$$

El término en T^2 está relacionado al mecanismo de doble intercambio, y corresponde al proceso de un magnón excitado térmicamente. El factor ρ_2 corresponde a:

$$\rho_2 = \left(\frac{9\pi^3 N^2 J^2 \hbar^2 k^2 I(\varepsilon)}{8e^2 E_f^2 k_f m^{*2} D^2} \right)$$

Donde $NJ = W - E_f$ es la energía de acoplamiento electrón-magnón, que suele ser del orden de 1 eV, $2W$ es el ancho de banda ($\approx 1,5$ eV), E_f es la energía de Fermi, k_f el vector de onda de Fermi, m^* es la masa efectiva ($m^*/m \approx 3,7$). $I(\varepsilon)$ está dada por:

$$I(\varepsilon) = \int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{x^2}{\sinh^2 x} dx$$

Donde $\varepsilon = Dq_{\min}^2 / 2kT$, donde Dq_{\min}^2 es la energía mínima del magnón (≈ 4 meV). El orden de ρ_2 es del orden de $2 \cdot 10^{-5}$ m Ω .cm

El término en T^5 es debido al proceso de dos magnones, y el factor que acompaña ρ_3 es del orden de 10^{-12} k $^{-5}$ m Ω .cm. El término $T^{9/2}$ es debido al proceso electrón-fonón.

A muy bajas temperaturas, la resistencia toma un valor constante. El origen de este valor aún no está muy claro.

c) *para temperaturas cercanas a T_c* : En estecaso, la fase ferromagnética comienza a crecer, y experimentalmente se encuentra que W_p empieza a disminuir linealmente con el aumento de magnetización. En consecuencia aumenta el radio del polarón, dando lugar a la deslocalización de los portadores de carga, y al aumento de la conductividad metálica. Siguiendo este razonamiento, M. Ziese et al. proponen que la resistividad a temperaturas cercanas a T_c , sigue la misma forma que (6), pero W_p de pende linealmente de la magnetización $M(T)$.

M. Jaime et al., proponen que a temperaturas intermedias, la resistividad es un paralelo entre dos resistividades, una resistividad de alta temperatura $\rho_{ht}(T)$, debida a pequeños polarones, y una resistividad de baja temperatura $\rho_{lt}(T)$, tipo metálico, debida a electrones en la banda de conducción. Cada resistividad está acompañada de un coeficiente $(1-C(H,T))$ y $C(H,T)$, respectivamente, donde $C(H,T)$ es la fracción de portadores en el estado metálico, y en primera aproximación se considera que varía linealmente con la magnetización M . La expresión correspondiente es la siguiente:

$$\rho(H,T) = \left[\frac{C(H,T)}{\rho_{lt}(T)} + \frac{(1-C(H,T))}{\rho_{ht}(T)} \right]^{-1}$$

1.11 Efectos de campos eléctricos en manganitas.

Es conocido que un campo magnético o una presión externa puede producir un cambio en las propiedades globales de manganitas, mientras la influencia de luz, rayos x, corriente eléctrica o un campo eléctrico, no siempre resulta en una transición de fase global de toda la muestra.

Recientes trabajos (ref) han demostrado que un campo eléctrico o una corriente eléctrica pueden producir efectos notables en las propiedades de las manganitas, incluso efectos persistentes en la muestra. Asamitsu y colab. han realizado curvas $R(T)$ en monocristales de $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ con el circuito que se muestra en la figura 1, utilizando diferentes tensiones aplicadas en la muestra, y por ende diferentes campos eléctricos. Los resultados, que se muestran en la figura 1, indican que el aumento del campo eléctrico en la muestra, inhibe la fase orden de carga-aislante, favoreciendo la percolación de la fase ferromagnética-metálica. Esto lleva consigo una disminución de la resistencia eléctrica a partir de cierto valor de temperatura.

Fig.1.16

S. Srivastava y colab. han realizado experimentos similares, en películas epitaxiales de $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.27}\text{Sr}_{0.03}\text{MnO}_3$, encontrando un efecto similar, como se observa en la figura 1.17.

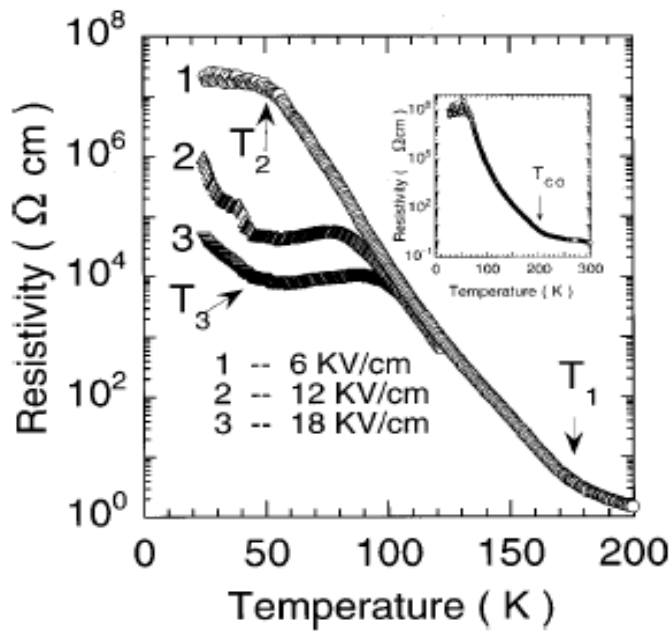


Figura 1.17: Medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura bajo la aplicación de diferentes campos eléctricos.

En el mismo trabajo, se midieron curvas de corriente eléctrica en función de campo eléctrico aplicado, como se muestra en la figura 1.18.

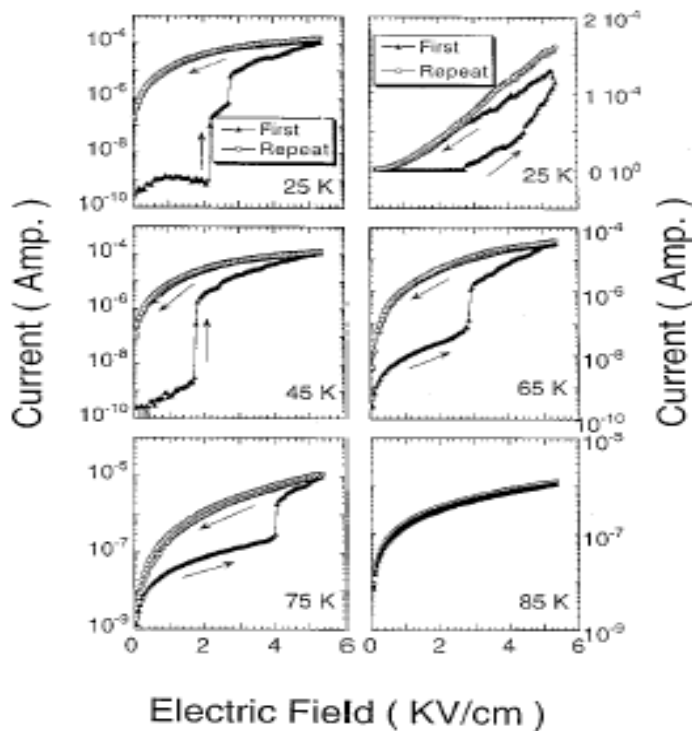


Figura 1.18: Medición de corriente eléctrica en función de campo eléctrico aplicado a diferentes temperaturas ($T=25, 45, 65, 75, 85\text{K}$).

A una temperatura fija de 25K, se encuentra que la corriente da un "salto" o "switching" a valores más grandes, y por ende, la resistencia eléctrica disminuye, para cierto valor de campo eléctrico aplicado. Al disminuir el campo eléctrico aplicado desde cierto valor máximo $+E$, la corriente vuelve por valores más altos que los que tenía inicialmente para los mismos valores de campo eléctrico. Si subsecuentemente se repite el experimento, la corriente repite esos valores altos. Esto indica la existencia de un campo eléctrico crítico, a partir del cual la fase orden de carga-aislante se inhibe de tal forma que se favorece la percolación de la fase ferromagnética-metálica. Estos caminos percolativos, persisten aún después de la disminución del campo eléctrico. Por otra parte, si después de efectuada la medición citada, se repitiera el experimento invirtiendo el sentido del campo eléctrico aplicado, se encuentra que ya no hay un "switching" en la corriente, aunque la corriente sigue repitiendo valores altos, y el comportamiento es más óhmico que en la medición anterior. Esto significaría que los caminos percolativos formados con el campo eléctrico en un sentido, se mantienen parcialmente cuando se invierte el campo eléctrico.

También se observa que al aumentar la temperatura, el campo necesario para producir el switching es mayor, y el área del lazo de corriente es menor. Esto indicaría que al aumentar la temperatura, es más difícil inhibir la fase orden de carga-aislante, y en consecuencia, es también más difícil establecer caminos percolativos.

En mediciones del mismo tipo, pero imponiendo un campo magnético externo fijo a una temperatura fija de $T=20K$, Asamitsu y colab. han encontrado (en el mismo trabajo citado anteriormente) los siguientes resultados como muestra la figura 1.19

Fig.1.19

Para un campo de 0 T, se encuentra que después de producirse el "switching" y comenzar a disminuir el campo eléctrico, la corriente tiene valores más altos que los que tenía inicialmente para los mismos valores campo eléctrico sólo hasta cierto valor de este campo. Una vez alcanzado ese campo, la corriente toma los mismos valores que tenía inicialmente. Esto indica que si bien los caminos percolativos persisten aún después de disminuir el valor de campo por debajo del campo de "switching", hay un campo eléctrico por debajo del cual los caminos percolativos se "contraen", retornando la muestra al comportamiento que tenía inicialmente. Se observa que al aumentar el campo magnético aplicado a la muestra, el campo eléctrico de "switching" disminuye. Por otra parte, la corriente vuelve por valores más altos que los que tenía inicialmente, en este caso sin retornar por dichos valores a partir de cierto campo eléctrico, aumentando este efecto al aumentar el campo magnético aplicado. Esto puede explicarse, considerando que el campo magnético favorece la aparición de caminos percolativos en la muestra, y en consecuencia el campo eléctrico necesario para el "switching" es menor al aumentar el campo magnético aplicado. Por otra parte, el campo magnético también ayuda a mantener los caminos percolativos que se han formado, es por ello que la corriente vuelve para todo campo eléctrico por valores por encima de los que tenía inicialmente. Además, existe un valor de campo magnético para el cual la corriente toma tanto al aumentar como al disminuir el campo eléctrico valores similares a la corriente máxima que era obtenible con los otros campos magnéticos. Esto indica que hay un campo magnético para el cual la fase ferromagnética-metálica es muy estable, y en consecuencia los caminos percolativos se mantienen incluso a campos eléctricos bajos.

En otro trabajo, Y. Yuzhelevski y colab. efectuando mediciones a cuatro puntas, han medido la resistencia diferencial dV/dI en función de la corriente eléctrica aplicada, en monocristales de $\text{La}_{0.82}\text{Ca}_{0.18}\text{MnO}_3$ a una temperatura fija de $T=77\text{K}$, como se muestra en la figura 1.20.

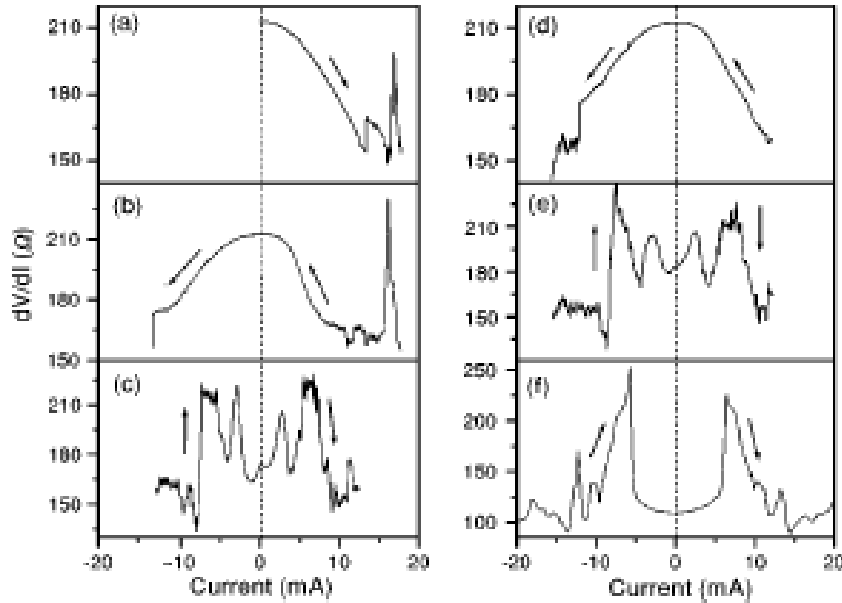


Figura 1.20: Medición de la resistencia diferencial dV/dI en función de la corriente eléctrica.

En la fig.1.20a, se muestra que al aumentar la corriente eléctrica en un sentido, la resistencia disminuye en forma de campana, hasta llegar a una corriente crítica $+I_c$, por encima de la cual aparecen oscilaciones cuasiperiódicas, acompañadas por un pronunciado ruido en la resistividad. Este estado se denomina estado estable de resistencia, (EER). Si ahora desde ese valor de corriente se disminuye la misma hasta $-I_c$, se observa (como muestra la fig.1.20b), que la curva si bien es diferente a la original, cualitativamente es muy similar la misma, sobre todo a corrientes pequeñas. Una curva simétrica se obtiene para corrientes negativas, hasta llegar a $-I_c$, donde la resistencia "pega un salto". A partir de $-I_c$, invertimos de nuevo la corriente, como muestra la fig.1.20c. En este caso, se obtiene una curva que cualitativamente ya no es similar a la original, y que constituye un nuevo estado resistivo, denominado estado de baja resistencia (EBR). Este estado surgió al sobrepasar las corrientes críticas en uno y en otro sentido. Este estado presenta oscilaciones con picos de resistencia superiores a los del estado original y a los del EER. Además, si bien la curva es simétrica, a corrientes muy bajas presenta un mínimo (que tampoco había sido alcanzado en estados anteriores) el cual si presenta una asimetría. Por otra parte, al llegar al máximo de corriente $+I_c$, se vuelve nuevamente al estado original (fig.1.20d). También se encontró otro estado de muy baja resistencia (EMBR), el cual se obtiene al superar los valores $\pm I_c$, el cual se muestra en la fig.1.20f. Este estado se parece cualitativamente al EBR, pero el valor mínimo y máximo de resistencia es superior en valor absoluto al del EBR. Ambos estados (EBR y EMBR) se mantienen incluso después de calentar la muestra a temperatura ambiente y repetir el experimento.

Capítulo 2

El $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

2.1 Estructura del material

El $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ posee un factor de tolerancia $t=0.90$ por lo que, de acuerdo a lo discutido en el Capítulo 1, su estructura cristalina no es la de una perovskita cúbica ideal sino que presenta distorsiones estructurales con respecto a ésta. El material posee una estructura ortorrómbica, con simetría espacial Pnma^* (similar al FeGdO_3), como se muestra en la Figura 2.1

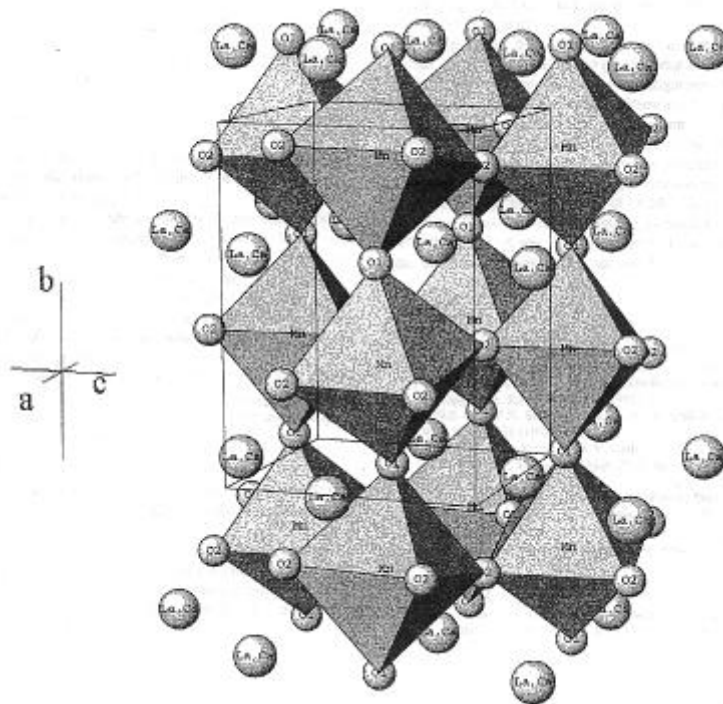


Figura 2.1: Estructura del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

* Ver N.W Ashcroft y N.D Merin, "Solid States Physics", Harcourt College Publishers.

Según experimentos de difracción de neutrones, realizados por Babu y colab. [28], los parámetros de celda del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ son

$$a = 0.5409 \text{ nm}, \quad b = 0.7636 \text{ nm}, \quad c = 0.5423 \text{ nm}$$

Según el mismo trabajo, la ligadura Mn-O-Mn posee un ángulo promedio de $160,69^\circ$, valor que se aleja de los 180° característicos de las perovskitas cúbicas ideales.

Estos resultados coinciden con los publicados anteriormente por Radaelli [29].

Como la distorsión estructural (con respecto a una estructura cúbica) es pequeña, es posible caracterizar estructuralmente al material por medio de una estructura pseudo-cúbica, de parámetro de red $a_p \approx 0.382 \text{ nm}$.

Este parámetro a_p se relaciona con los parámetros de red de la estructura ortorrómbica por medio de las siguientes relaciones:

$$a \approx c \approx \sqrt{2} * a_p \quad (2.1.a)$$

$$b \approx 2 * a_p \quad (2.1.b)$$

2.2 Transiciones de fase características.

Como se discutió en el Capítulo 1, las manganitas del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ presentan un complejo diagrama de fases. Para distintos niveles de dopaje (x) y temperaturas, el material puede presentar comportamientos de tipo paramagnético (P), ferromagnético (F), antiferromagnético (AF) y de orden de carga (CO). El estado fundamental para dopajes de $0.15 < x < 0.5$ es metálico-ferromagnético (FM).

Para $x = 0.5$, al bajar la temperatura el material presenta sucesivas transiciones de fase, pasando primero de paramagnético a ferromagnético (a una temperatura de Curie $T_C \approx 225 \text{ K}$), y posteriormente a antiferromagnético con orden de carga (COAF) a $T_{CO} = T_N \approx 180 \text{ K}$ (donde T_N se refiere a la temperatura de ordenamiento antiferromagnético o temperatura de Néel).

En la Figura 2.2 se muestran las curvas de resistividad y magnetización en función de la temperatura obtenidas por Schiffer y colab. [19] en muestras de

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ masivo (o "bulk"). Las flechas indican si la temperatura está siendo aumentada o disminuída.

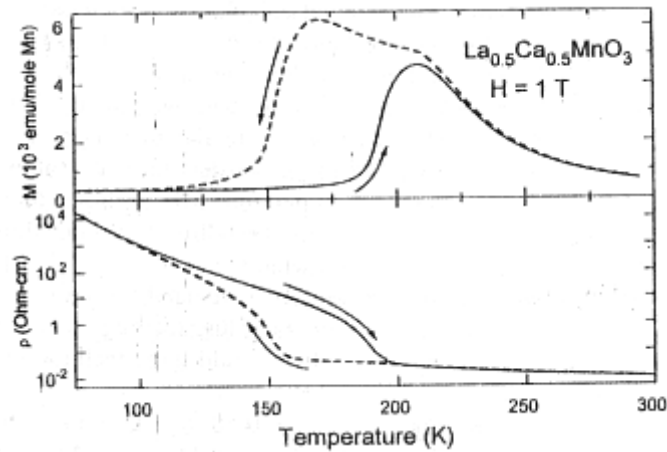


Figura 2.2: Resistencia y magnetización en función de la temperatura del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

De la curva de magnetización se puede observar que la temperatura T_N de ordenamiento antiferromagnético varía al medir al enfriar y al calentar la muestra, lo que indica que la transición es de primer orden.

También es posible observar que esta transición produce un aumento de más de dos órdenes de magnitud en el valor de la resistividad. El estado ferromagnético no presenta el comportamiento típico de los conductores, ya que $d\rho/dT < 0$. Esto indica que el mecanismo que determina el comportamiento resistivo es radicalmente distinto que para niveles de dopaje más bajos (cuando el material se comporta como un conductor "normal", o sea con $d\rho/dT > 0$).

Este sistema permite alcanzar magnetoresistencias de hasta un 90-100%, según publicaron Roy [30], Xiao [31] y Ramirez [32], entre otros.

2.3 La fase COAF

Como se mencionó anteriormente, el estado fundamental del $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ es una fase antiferromagnética con orden de carga. Esta fase presenta un ordenamiento de spines, cargas y orbitales que es característico de gran parte de los sistemas con $x=0.5$. Dicho ordenamiento fue descubierto por Goodenough en 1951 [13], y denominado "estructura CE". En la Figura 2.3 se muestra el diagrama correspondiente a dicha estructura.

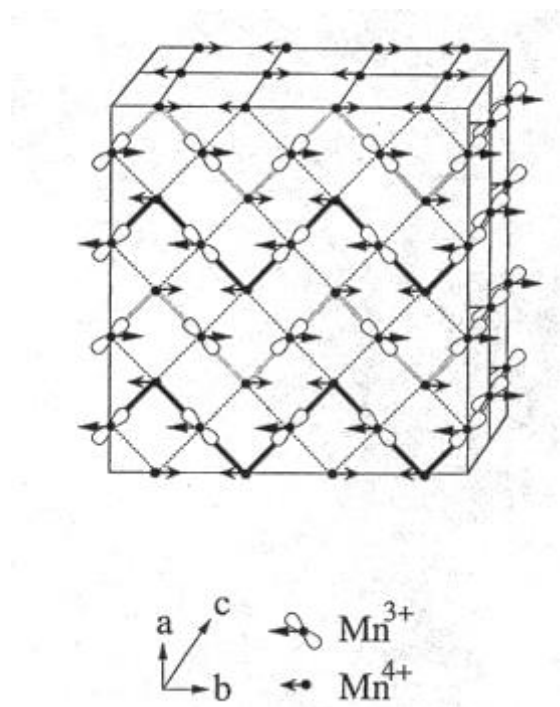


Figura 2.3: Diagrama del ordenamiento orbital, de carga y magnético en un sistema CE

En el ordenamiento CE, la relación entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} es 1:1. Estos iones presentan un ordenamiento espacial en el plano (001) de la estructura ortorrómbica Pnma , mientras que los orbitales e_g se ordenan en una superestructura de 1×2 , también en el plano (001). Acompañando a este orden espacial, los spines se acomodan en una complicada subestructura tipo zig-zag, como se ve de la figura anterior.

Una característica importante del estado COAF es que su estabilidad es sensible al radio iónico de los elementos que forman la perovskita, así como también a campos

magnéticos externos y presión hidrostática aplicada. Recientemente se ha reportado un diagrama de fases magnéticas para distintos radios iónicos [33], en sistemas con $x=0.5$.

La aplicación de un campo magnético externo puede desestabilizar la fase COAF, relajando a un estado metálico-ferromagnético. Este fenómeno se observa con más facilidad en compuestos con $r_A > 1.2$. Para sistemas con r_A más pequeño, el campo magnético necesario para desestabilizar la fase COAF es mayor. Por ejemplo, en el sistema $Y_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ($r_A=1.13$) es posible aplicar un campo magnético de 6T sin desestabilizar la fase COAF [34].

Como se mencionó en el Capítulo 1, al disminuir el radio iónico r_A se produce una mayor distorsión en la estructura de la perovskita (y disminuye el factor de tolerancia). Esto provoca que también disminuya el ángulo de la ligadura Mn-O-Mn, lo que conduce a un ancho de banda electrónico menor, reduciéndose la probabilidad de "salto" de los electrones e_g , o la movilidad. De esta manera se favorece el comportamiento aislante, y la estabilidad de la fase CO.

2.4 Transición estructural asociada al estado COAF.

En la Figura 2.4 se muestra la evolución de los parámetros de red del $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ masivo, en función de la temperatura [35]. En ella se observa la existencia de una transición estructural al disminuir la temperatura. Esta transición se desarrolla en el rango de temperaturas 150-200K. Si bien no se produce un cambio en la simetría del material, la variación en los parámetros de red es considerable, produciéndose un aumento en los parámetros de red a y c y una disminución en el parámetro b . Estos cambios provocan una drástica reducción en

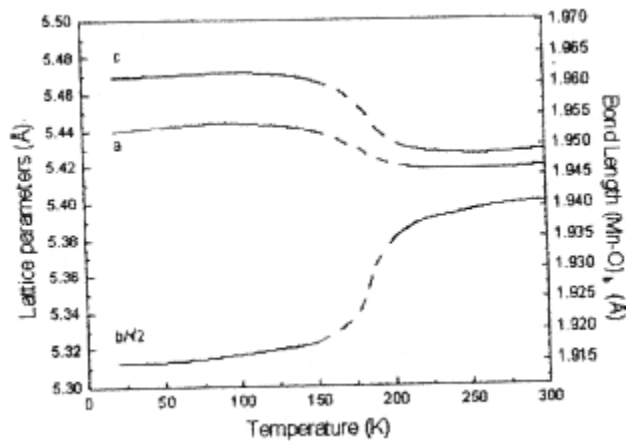


Figura 2.4: Parámetros de red del $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, en función de la temperatura

la longitud de la ligadura Mn-O a lo largo del eje b, y un incremento de ésta en el plano ac, y son atribuidos a la distorsión causada por el efecto Jahn-Teller, ausente a altas temperaturas, y que favorece la localización de los electrones e_g y el establecimiento de la fase COAF. Estos resultados fueron reportados por primera vez por Radaelli y colab. [36], e indican que el orden de carga orbital se produce en el plano a-c de la estructura cristalina.

2.5 Coexistencia de fases a bajas temperaturas

Como se explicó anteriormente, el compuesto $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ es paramagnético a altas temperaturas, se vuelve ferromagnético a $T_c=225K$ y antiferromagnético a $T_N=155K$.

Radaelli y colab. [29], [36] encontraron que los picos de difracción del $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, a temperaturas entre T_c y T_N , eran inusualmente anchos. Radaelli atribuyó este ensanchamiento a dispersiones en los parámetros de celda, y logró ajustar sus datos experimentales (espectros de rayos X de sincrotrón de alta resolución) asumiendo la existencia de fases similares con parámetros de red ligeramente diferentes. Estos parámetros mostraban una dependencia con la temperatura similar a la descrita en el punto anterior.

De acuerdo a sus resultados, Radaelli propuso que las fases coexisten a nivel microscópico, y que se transforman discontinuamente en función de la temperatura y del campo magnético aplicado.

Estudios de microscopía electrónica, realizados por Mori, Chen y Cheong [37] mostraron, para temperaturas entre 135 y 90 K, la existencia de una mezcla de microdominios de fases COAF y F sin orden de carga. El tamaño de estos microdominios es de 100-200 Å a 200 K, y de 500-600 Å a 125 K. Por debajo de los 95 K la mezcla da lugar a una fase AF homogénea, con orden de carga.

Estudios de resonancia magnética de neutrones, realizados por Allodi [38] y otros, mostraron también la coexistencia de dominios ferromagnéticos y antiferromagnéticos, asociados a estados metálicos y aislantes con orden de carga, respectivamente. Según este trabajo, estos dominios coexisten para temperaturas menores que la de transición magnética, aunque sus proporciones relativas varían con la temperatura.

Estudios exhaustivos de difracción de neutrones realizados por Huang y colab. [39] en muestras policristalinas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, para $x = 0.47, 0.50$ y 0.53 , dieron por resultado las siguientes conclusiones:

- A temperatura ambiente todas las muestras son paramagnéticas y monofásicas (a esta fase la denominó F-I), con simetría cristalográfica Pnma. Las muestras se vuelven ferromagnéticas a $T_c = 265$ K. A una temperatura de 230 K se comienza a formar una segunda fase cristalográfica, denominada por ellos A-II. La simetría espacial de esta fase es también del tipo Pnma, con parámetros de red ligeramente distintos. Ambas fases exhiben distorsión Jahn-Teller de los octaedros MnO_6 por debajo de 230K, pero las distorsiones son distintas para cada fase y presentan una variación característica con la temperatura. La fracción de fase A-II aumenta al disminuir la temperatura, y también al aumentar la fracción de Ca dopante, pero el material nunca se vuelve monofásico, aun para temperaturas de 5K. La fase A-II se ordena antiferromagnéticamente a $T_N = 160$ K. Para la muestra con $x = 0.47$, la proporción de fase F-I (ferromagnética-aislante) a 10K es de aproximadamente el 60%. La fase F-I se mantiene ferromagnética para todas las temperaturas por debajo de T_C . Mediciones de resistividad mostraron que esta fase es conductora, mientras que la fase A-II es aislante. La aplicación de un campo magnético de hasta 9T inhibe progresivamente la formación de la fase A-II. Esta

supresión depende fuertemente del "camino" seguido al enfriar y encender el campo, por ejemplo, si la muestra es enfriada con campo o sin campo.

2.6 Separación controlada de fases

Como se explicó anteriormente, el $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ se caracteriza por presentar, a bajas temperaturas, coexistencia (a nivel microscópico) de dos fases, una antiferromagnética con orden de carga y otra ferromagnética. La existencia de la fase ferromagnética a baja temperatura provoca la aparición de una magnetización remanente, que está directamente correlacionada con la fracción de fase presente. Desde el punto de vista de las propiedades de transporte, cobra importancia la distribución espacial de la fase ferromagnética. Dicha distribución espacial puede ser de tipo percolativa (lo que se traduce en un comportamiento resistivo de tipo metálico) o no percolativa.

Si bien el estado estable (entre las fases que compiten) está determinado por la temperatura, Levy y colab. [40] demostraron que es posible "sintonizar" la proporción relativa entre ambas fases variando el tamaño de grano de muestras masivas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

Para esto prepararon muestras con distinta "historia" térmica, obteniendo diferentes tamaños de grano, como se muestra en la Tabla 2.1

Tabla 2.1: Muestras de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ con diferentes tamaños de granos, según el tratamiento térmico al que fueron sometidas.

<i>Muestra</i>	<i>Tratamiento térmico</i>	<i>Tamaño de grano (nm)</i>
A	5h a 900°C	180
B	A+5h a 950°C	250

C	B+5h a 1000°C	450
D	C+5h a 1100°C	950
E	D+5h a 1200°C	1300

El porcentaje de Mn^{4+} existente es de aproximadamente 54% para todas las muestras. En la Figuras 2.5 y 2.6 se muestran las curvas de resistividad y magnetización en función de la temperatura.

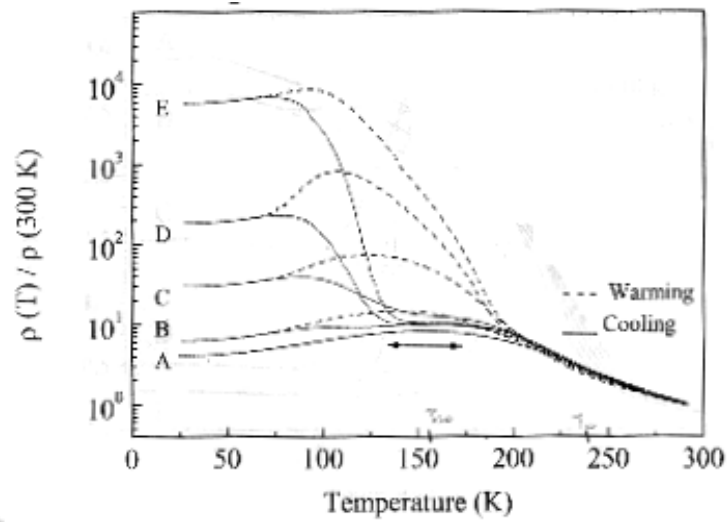


Figura 2.5: Resistividad en función de la temperatura, para muestras policristalinas de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ con distintos tamaños de grano

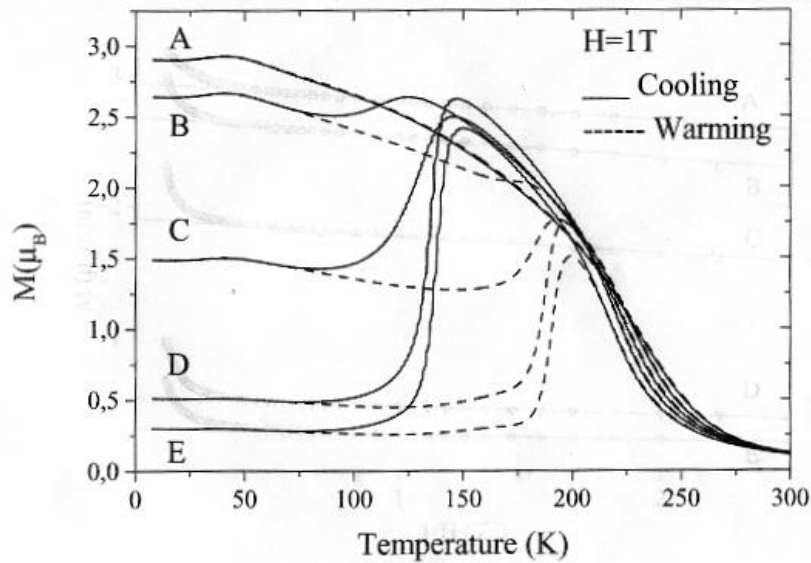


Figura 2.6: Magnetización en función de la temperatura, para muestras policristalinas de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ con distintos tamaños de grano

De la Figura 2.5 se ve que la muestra A presenta un comportamiento resistivo típico de los sistemas con una transición P-FM, con conducción activada térmicamente a altas temperaturas y comportamiento metálico a bajas temperaturas, sin indicios de la existencia de orden de carga. La muestra B presenta un comportamiento similar a la A hasta los 125K, cuando un incremento en la resistencia indica la existencia de orden de carga. En las demás muestras este efecto se hace más pronunciado, indicando la presencia (cada vez en mayor proporción, al ir de B→E) de una fase con orden de carga. Todas las muestras presentan un comportamiento metálico a bajas temperaturas (< 70 K), lo que indica que la fase FM es de tipo percolativo.

De la Figura 2.6 se observa que todas muestran un ordenamiento FM, a $T_C \approx 250$ K. La muestra A es ferromagnética incluso a bajas temperaturas, mientras que en el resto de las muestras se observa la transición FM-AF. La magnetización a baja temperatura varía desde $3\mu_B/Mn$ para la muestra A, hasta $0.3 \mu_B/Mn$ para la muestra E, mostrando la coexistencia de fases FM y AF, en distintas proporciones para cada muestra. Finalmente, en el mismo trabajo se concluye que si se fabrican muestras con igual tamaño de grano, pero obtenidas a través de tratamientos térmicos diferentes, las propiedades metálicas de las muestras con más "historia" térmica se degradan. Esto se

debe a que los tratamientos térmicos adicionales provocan la eliminación de excesos de oxígeno en los bordes de grano, perjudicándose la conducción metálica por percolación.

2.7 Películas delgadas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Una de las publicaciones más importantes en films delgados de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ es el trabajo de Nyeanchi y colab. (1999) [41].

En dicho trabajo se reporta la caracterización estructural, eléctrica y magnética de films delgados de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, depositados por ablación láser sobre sustratos de LaAlO_3 , y sometidos a un tratamiento térmico de oxigenación (posterior a su fabricación) a 900°C .

Los films caracterizados son epitaxiales y presentan espesores entre 200-400 nm.

En la Figura 2.7 se muestran las curvas de resistividad, con y sin campo magnético aplicado, en función de la temperatura de uno de los films (de 240 nm de espesor), así como también del "bulk" o material masivo utilizado en la fabricación de los films. Las curvas rotuladas "ZFC" corresponden a mediciones sin campo magnético aplicado.

En la figura se puede ver que mientras el "bulk" presenta comportamiento semiconductor y magnetoresistencia típicos del sistema $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, el film delgado muestra un comportamiento metálico a bajas temperaturas, existiendo un pico en la resistividad a una temperatura $T_p \approx 205\text{K}$. En la Figura 2.8 se muestra la magnetización a.c. del film en función de la temperatura, observándose un comportamiento

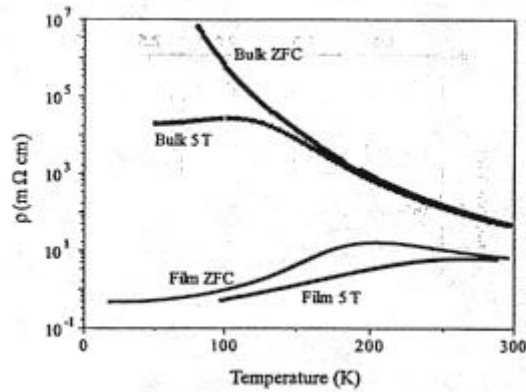


Figura 2.7: Resistividad en función de la temperatura de un film delgado de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

ferromagnético para temperaturas menores que $T_C \approx 240K$, sin indicios de transición antiferromagnética (a diferencia del "bulk").

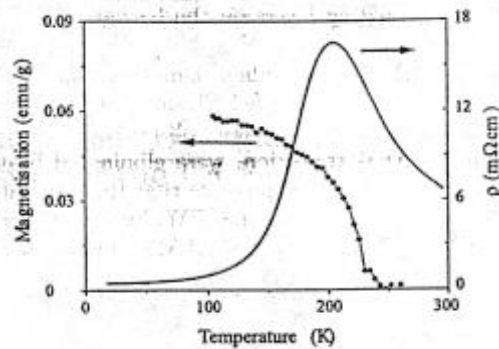


Figura 2.8: Magnetización en función de la temperatura de un film delgado de $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$

De las figuras anteriores es posible concluir que el comportamiento eléctrico y magnético del $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ es completamente diferente en el film delgado y en "bulk".

Nyeanchi y colab. atribuyen esta divergencia a las deformaciones inducidas por el substrato sobre el material. Según estos autores, la adhesión entre el film y el substrato es lo suficientemente fuerte como para impedir la transición estructural

(expansión de los parámetros a y c , contracción del parámetro b) característica de la formación de la fase COAFM, por lo que las distorsiones de Jahn-Teller necesarias para la aparición de dicha fase no se producen, quedando estabilizado entonces un estado fundamental de tipo metálico-ferromagnético. También conjeturan que el sustrato es capaz de transmitir tensiones (y por lo tanto deformar el material) en todo el espesor del film, sin que se produzcan dislocaciones o defectos que relajen dichas tensiones. Sin embargo, nosotros consideramos que, teniendo en cuenta el espesor del film, estos no se encuentran totalmente tensionados y por lo tanto no compartimos la interpretación dada.

Capítulo 3

Técnicas de crecimiento y caracterización de películas delgadas.

En este capítulo se describe la fabricación de las películas delgadas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ utilizando la técnica de ablación láser. También se describen algunas técnicas utilizadas para su caracterización (difracción de rayos X, elipsometría), y se describe la medición de propiedades de transporte (resistencia eléctrica) incluso a bajas temperaturas.

3.1. Crecimiento de películas delgadas por ablación láser

3.1.1. Generalidades

La técnica de depósito por láser pulsado (PLD) es una de las más utilizadas para el crecimiento de películas delgadas de diferentes materiales, ya que su equipamiento es de relativa sencillez comparado con el de otras técnicas.

El método de PLD está basado en el impacto de un pulso de láser de alta potencia en blancos sólidos policristalinos o líquidos muy densos, produciendo la ablación de éstos y la formación de un plasma de iones, átomos, moléculas y electrones de alta energía que se dirigen en forma de pluma al sustrato.

Las propiedades de las películas depositadas en este sustrato dependen fuertemente de las características del sistema y pueden ser controladas regulando los parámetros del proceso.

Esta técnica ha demostrado ser capaz de producir películas delgadas de diversos materiales con propiedades físicas y estructurales superiores a las obtenidas por otras técnicas. Una característica importante de ella, es la capacidad de reproducir la composición del blanco con relativa facilidad, bajo condiciones adecuadas [47, 48]. Para obtener una película homogénea y monofásica, es necesario que el blanco rote y que el haz láser se desplace durante el depósito, para que impacte en diferentes zonas y

así se minimice el deterioro de la superficie del blanco. En la Figura 3.1 se puede observar una foto de la pluma.



Fig. 3.1: Foto de la pluma obtenida cuando el láser ablaciona sobre el blanco.

3.1.2 Dispositivo experimental

El sistema de PLD consiste en un láser pulsado de alta potencia como fuente de energía para ablacionar el material. El blanco se encuentra sobre un soporte, y frente a éste se halla el substrato, ambos ubicados en el interior de una cámara de vacío. En general, el depósito se realiza a temperatura mayor que la ambiente, por lo que es necesario ubicar el substrato dentro de un horno. En la figura 3.2 se puede observar un esquema de la cámara de depósito.

Para lograr depósitos de buena calidad se requiere de un haz energéticamente homogéneo, evitándose así la producción de películas no estequiométricas y la formación de particulado micrométrico.

Entre la salida del haz del láser y su llegada a la cámara de depósito se ubican lentes y espejos con el fin de focalizar y dirigir el haz hacia el blanco.

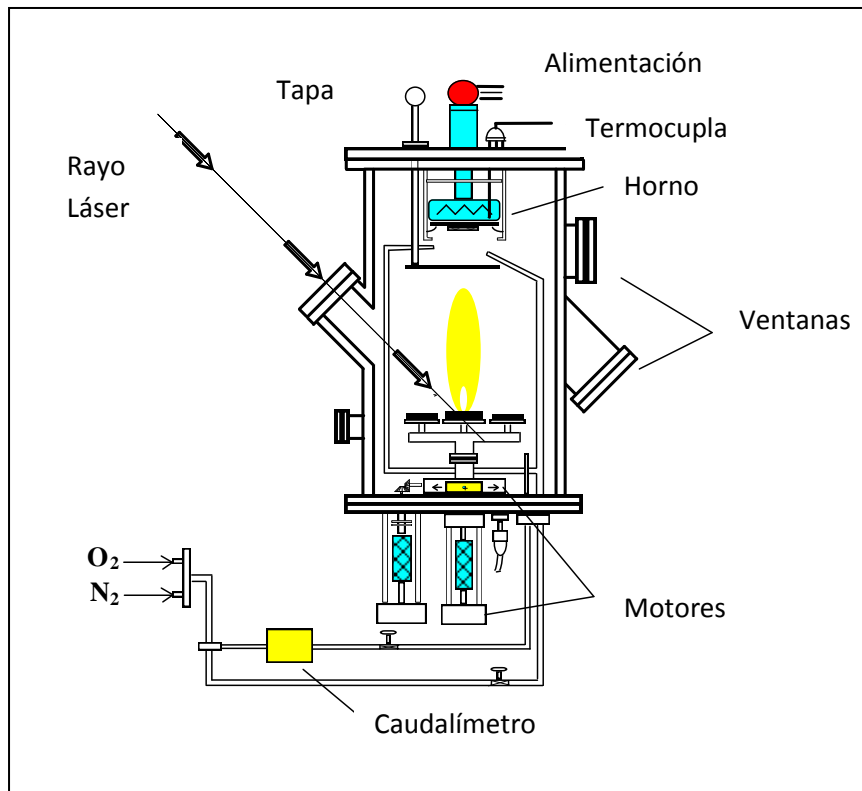


Fig. 3.2: Esquema de la cámara de depósito.

Los sistemas de bombeo y flujo de gases pueden ser relativamente simples. Dependiendo de la naturaleza del gas que se bombea se necesitan bombas resistentes a la corrosión para garantizar tanto la operación en forma segura como la durabilidad del sistema. Si se desea depositar óxidos u otras estructuras complejas, se requiere de una alta presión de gas y por lo tanto se necesitan bombas capaces de operar en esas condiciones.

3.1.3 Parámetros de depósito

Las propiedades de las películas depositadas dependen de los parámetros utilizados en su crecimiento.

- **Densidad de energía del láser:** la fluencia o densidad de energía del haz puede modificarse variando la potencia del láser o el tamaño del área de impacto (spot) sobre el blanco. Para cada material existe una densidad de energía umbral (> 0.8

J/cm², en general) a partir de la cual se obtienen películas con la misma estequiometría que el blanco.

- **Longitud de onda del láser:** la eficiencia con la que el blanco absorbe la energía del láser depende de la longitud de onda de éste. El coeficiente de absorción disminuye a medida que aumenta la longitud de onda.
- **Presencia de oxígeno en la cámara:** Para el crecimiento de películas de óxidos, es común utilizar O₂ como gas de fondo, con el fin de mantener un ambiente oxidante durante el crecimiento y ayudar a la formación y estabilización de la fase cristalina requerida a la temperatura del depósito.
- **Temperatura del sustrato:** La temperatura del sustrato es muy importante para mantener la estequiometría y estructura de la película. En general, el sustrato debe calentarse para obtener una buena epitaxialidad.
- **Distancia blanco - sustrato:** La distancia más utilizada entre el blanco y el sustrato se encuentra entre 3 y 15 cm. La optimización de esta distancia depende, entre otras cosas, de la densidad de energía del haz, de la presión de fondo en la cámara y de la morfología del blanco.
- **Distribución angular del material ablacionado:** Dado que la distribución del material en la pluma posee un máximo de materia en la dirección de propagación, la producción de una película de espesor uniforme será solamente en un rango angular estrecho. Para evitar esto, se debe mover la pluma de manera de "pintar" toda la superficie del sustrato.

3.1.4 Crecimiento epitaxial de películas delgadas.

Hay diversos mecanismos de crecimiento de películas con textura sobre sustratos monocristalinos. El más común de ellos es el crecimiento epitaxial, en el que existe un crecimiento orientado (y en ocasiones hasta monocristalino) de un material sobre otro. Este crecimiento se produce si existen correlación cristalográfica entre el

material que se esta creciendo y el sustrato, es decir, si existen ciertos planos y direcciones paralelas llamadas orientaciones preferenciales.

El crecimiento epitaxial puede ser clasificado en [49]

- ***Isoepitaxis***: crecimiento orientado o monocristalino de un material sobre un sustrato del mismo material.
- ***Heteroepitaxis***: crecimiento orientado o monocristalino de un material sobre un sustrato de material diferente
- ***Rheoetaxis***: crecimiento orientado o monocristalino de un material sobre una superficie liquida de material diferente.

Royer [50] propuso que para que sea posible el crecimiento epitaxial debe haber un desajuste pequeño entre las estructuras cristalinas de la película y el sustrato en el que se deposita ésta. Este desajuste puede ser expresado como

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{(a_{pel} - a_{subs})}{a_{subs}} * 100$$

Donde a_{pel} y a_{subs} son los parámetros de red de la película y del sustrato respectivamente.

En el crecimiento epitaxial, un plano cristalino del material depositado crece paralelo al plano expuesto del sustrato. Por lo tanto, el ajuste de simetrías en la interfase película-sustrato es un factor importante que determina la orientación del crecimiento preferencial. Sin embargo, en muchos casos la orientación observada no es la que corresponde al mejor ajuste geométrico entre los parámetros de red.

Para obtener crecimiento epitaxial es necesario controlar los parámetros del depósito, así como también los parámetros del sustrato. Los parámetros de depósito dependen de la técnica usada, mientras que los del sustrato no.

Al menos los siguientes requerimientos deben ser tenidos en cuenta:

a) ***Naturaleza del sustrato***: en la mayoría de los casos, para obtener crecimiento epitaxial, es necesario utilizar sustratos monocristalinos. El sustrato elegido para crecer un determinado material debe cumplir las siguientes

condiciones: compatibilidad con la estructura cristalina del material, baja reactividad a la temperatura de trabajo y compatibilidad del coeficiente de expansión térmica con el del material (para garantizar una buena adherencia del film).

b) Temperatura del sustrato: para cada combinación película-sustrato existe una temperatura umbral, por debajo de la cual no se produce el crecimiento epitaxial. Esta temperatura umbral depende de la preparación de la superficie del sustrato, de la tasa de depósito y de la contaminación superficial que pueda existir. Por otro lado, el incremento excesivo de la temperatura de depósito puede provocar interdifusión entre el material que forma el film y el sustrato. Esto impone un límite superior a la temperatura de depósito.

3.1.5 Componentes del sistema

- *Láser:* El láser de *Nd:YAG* es un sistema de estado sólido. Los iones de Nd^{3+} sirven como medio activo y están presentes como impurezas en un granate de aluminio e itrio, YAG (yttrium aluminium garnet). Dichos iones son excitados ópticamente a sus estados superiores mediante lámparas (flash lamps). La utilización de dos varillas YAG, en una configuración de oscilador/amplificador, permite la obtención de altas energías. La emisión principal de este tipo de láser ocurre en 1064 nm, lejos del rango de trabajo de la técnica de PLD. El uso de cristales no lineales hace que la salida de 1064 nm pueda ser duplicada en frecuencia dando una salida de 532 nm, reducida al 50 % de la potencia inicial. Para producir luz en UV, los 532 nm se mezclan con la luz residual de 1064 nm o se duplican en frecuencia otra vez. Como resultado se obtienen 355 nm y 266 nm con eficiencias, relativas a la fundamental, de alrededor del 20 % y 15 % respectivamente.

- *Sistema óptico:* Para focalizar el láser se utiliza una lente convergente doble menisco (convexa - cóncava) de cuarzo, con una distancia focal de 90 cm. Variando su posición se puede ajustar la densidad de energía y tamaño del spot del láser. Luego de atravesar la lente, el haz se refleja sobre un espejo con capa dieléctrica para dirigirlo hacia el interior de la cámara de depósito. Este se encuentra

montado sobre un sistema móvil que permite al haz láser barrer la superficie del blanco. El láser ingresa a la cámara por una ventana de cuarzo.

- **Cámara de PLD:** La cámara es uno de los componentes más críticos en un sistema PLD. Además de los puertos requeridos en todas las cámaras de vacío (puerto para bomba, entrada de gases, medición de presión y ventana de observación), debe tener puertos para los blancos, sustratos y ventanas de ingreso del haz y de observación de la alineación. Está construida en acero inoxidable y es conveniente la geometría esférica para que el calor se distribuya uniformemente sobre la superficie, minimizando la necesidad de enfriamiento externo. Posee varias ventanas y tapas de acceso, tanto fijas como móviles. Las ventanas fijas se utilizan para la entrada del haz del láser y para poder observar dentro de la cámara. Las móviles se encuentran enfrentadas; en una de ellas se halla montado un sistema de multiblancos giratorios y en la otra el horno, en el que se coloca el sustrato. Mediante dos válvulas se ingresan los gases dentro de la cámara.

- **Sistema de Calefacción:** Para realizar depósitos a altas temperaturas, se dispone de un horno circular que consiste en un calefactor de alambre modelo THERMOCOAX SEI 20/100 de Philips, enrollado sobre un cilindro de acero inoxidable. El control de la temperatura se realiza por medio de una termocupla de Cr-Al en contacto con el sustrato. El horno puede desplazarse y girar ya que el sustrato debe enfrentarse al blanco para que el depósito sea óptimo.

Sistema de Vacío: El equipo de vacío que se utiliza consiste en una bomba mecánica convencional conectada a través de una bomba turbomolecular a la cámara de depósito. En la figura 3.3 se muestra la cámara de depósito y el sistema óptico

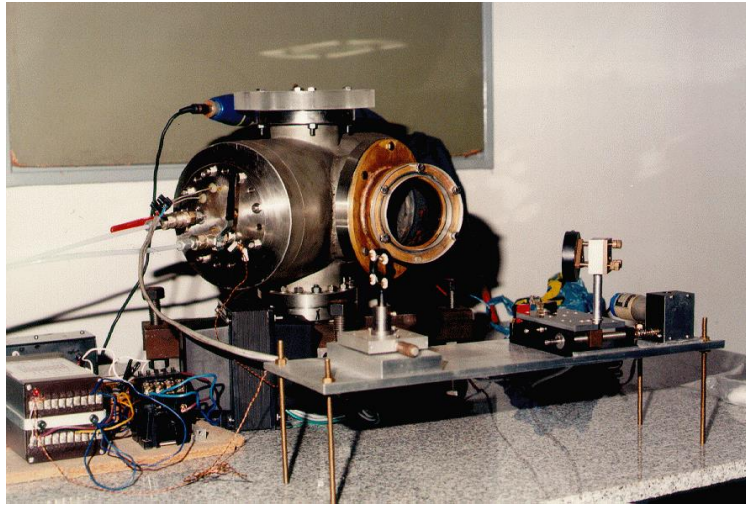


Fig. 3.3: Cámara de depósito y sistema óptico.

3.1.6 Fabricación de películas delgadas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Se fabricaron películas delgadas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ depositadas por ablación láser sobre substratos de silicio (100). Se usó un láser de Nd:YAG operando a 266 nm, con una duración del pulso de 5 nseg, con energía entre 90-100 mJ por pulso, frecuencia de repetición de 10 Hz y una fluencia de $2,5 \text{ J/cm}^2$. Durante el depósito se mantuvo la temperatura del substrato a 700°C bajo una presión de oxígeno de 10 Pa. Las películas fueron enfriadas lentamente hasta temperatura ambiente bajo una presión de oxígeno de 10^5 Pa . Los espesores de las películas, medidos por elipsometría, fueron de: 37,3 nm (LCMO1); 56,8 nm (LCMO2) y 77,3 nm (LCMO3).

El análisis por RX de la película de mayor espesor, muestra que la capa resultó policristalina aunque texturada en la dirección $[001]_c$. Los difractogramas de las otras capas presentan similares características aunque la relación señal-ruido es muy baja debido a sus pequeños espesores.

3.2 Caracterización de películas delgadas.

3.2.1 Obtención de curvas de calibración de razón k vs. espesor para microsonda analítica de electrones.

Microsonda analítica de electrones. Generalidades.

La microsonda de electrones consiste en hacer incidir electrones en dirección normal a la muestra. Cuando el haz de electrones penetra un blanco sólido, produce electrones retrodifundidos, electrones secundarios, electrones absorbidos, y un espectro de rayos X característico y continuo. Esta técnica experimental es muy útil para la caracterización de películas delgadas y multicapas. El microanálisis cuantitativo es efectuado comparando las intensidades características de rayos X de un elemento en la muestra con aquellas detectadas en una muestra patrón que contiene una cantidad conocida de ese elemento. El cociente entre estas intensidades se denomina razón k. Esta razón k puede ser transformada a concentración en peso de ese elemento, w, conociendo las correcciones por producción de fluorescencia y absorción de la radiación generada. Para tener en cuenta la corrección por absorción de radiación, la más importante, es necesario conocer la producción de rayos X en función del espesor de la muestra, es decir la forma analítica de la función $\phi(\rho z)$, donde ρz es la profundidad másica y ρ es la densidad. Se ha tratado de encontrar la forma analítica de $\phi(\rho z)$, basándose en la ecuación de transporte de Boltzmann, pero al ser esta ecuación diferencial de segundo orden, se presentan dificultades matemáticas en la obtención de $\phi(\rho z)$.

En términos de la función $\phi(\rho z)$, la razón k se escribe:

$$k = \frac{I(r+t)}{I(\infty)} = w \cdot \frac{\int_0^{\rho \cdot r} \phi_f(\rho z) e^{-u_f \cdot \rho \cdot z \cdot \csc \psi} \cdot d(\rho z)}{\int_0^{\infty} \phi_p(\rho z) e^{-u_p \cdot \rho \cdot z \cdot \csc \psi} \cdot d(\rho z)} \quad (3.1)$$

donde $I(r + \tau)$ es la cuenta de rayos x característicos del elemento de interés medido de una película delgada de espesor r , depositada sobre un sustrato de espesor τ , $I(\infty)$ es la cuenta de rayos x característicos del elemento puro en una muestra de espesor semi-infinito, $\phi_f(\rho z)$ y $\phi_p(\rho z)$ son las funciones de distribución para la película delgada y para el elemento puro, respectivamente, μ_f y μ_p son los coeficientes de atenuación másicos para los rayos X producidos en la película y el sustrato, respectivamente. ψ es el ángulo de salida de los rayos x medido respecto a la normal de la superficie de la muestra. La expresión (3.1) asume que el elemento de interés no está presente en el sustrato. A pesar del interés científico y tecnológico de la función $\phi(\rho z)$, el objetivo último de la microsonda de electrones es obtener relaciones entre las intensidades de rayos x características y cantidades como la concentración del elemento de interés en la muestra, su número atómico, el espesor de la muestra, la energía de los electrones incidentes, etc.

Modelo de producción de rayos X en microsonda utilizando el principio de inmersión invariante.

S.P Heluani y C.Hoffmann [51] han desarrollado un modelo en el que utilizando el principio de inmersión invariante formulado por Ambarzumian [52], consiguen obtener una expresión analítica para las razones k en láminas delgadas en la que no se realiza ninguna hipótesis acerca de la función $\phi(\rho z)$. Los autores obtienen expresiones analíticas para las intensidades detectadas, ecuación 3.1, por separado para la contribución a las intensidades detectadas de la película delgada de espesor r y del sustrato de espesor τ . Una ventaja del método de cálculo utilizado es que las expresiones obtenidas para las intensidades detectadas son función de los espesores de las láminas delgadas. Esta ventaja es la que se utilizará en este trabajo para obtener curvas de calibración de espesores para las láminas de Manganitas.

La expresión para $I(r + \tau)$ (ver ecuación 3.1) está dada por:

$$I(r + \tau) = I(r) + I'(\tau) \quad (3.2)$$

donde $I(r)$ es la intensidad de radiación X detectada debida a ionizaciones en el interior de la lámina e $I_r(t)$ es a la intensidad detectada de radiación característica debido a ionizaciones en el interior del substrato. Ambas se escriben como sigue:

$$I(r) = I_{Al}(r) + I_{Bl}(r) + \frac{(P_r(r) + P_r^0(r)) \cdot B(t)}{1 - B(r) \cdot B(t)} \left[\frac{(1 + B(t)) \cdot I_{Br}(r)}{1 - B(r) \cdot B(t)} + I_{Ar}(r) + (B(r) + 1) \cdot I_{Al}(r) \right] \quad (3.3)$$

$$I^r(t) = \frac{(P_r(r) + P_r^0(r))}{1 - B(r) \cdot B(t)} \left[\frac{(1 + B(r)) \cdot I_{Bl}(t)}{1 - B(r) \cdot B(t)} + I_{Al}(t) \right] \cdot e^{-u \cdot r} \quad (3.4)$$

$I_{Al}(x)$ y $I_{Ar}(x)$ son las contribuciones a la intensidad detectada de electrones que penetran, por la izquierda y la derecha respectivamente de una muestra de espesor x , y luego se desactivan en el interior de la muestra o escapan por el lado opuesto (electrones absorbidos). $I_{Bi}(x)$ ($i = r, l$) es la intensidad detectada debido a los electrones retrodifundidos. En el modelo estas intensidades son funciones del espesor de la película $x=r$ y del substrato $x=\tau$. $B(x)$ es la probabilidad de que electrón incidente sea retrodifundido. $P_r^0(z) = \exp(-\sigma_0 \cdot z)$ es la probabilidad de que el electrón alcance una profundidad z sin sufrir la primera colisión efectiva, siendo σ_0 la probabilidad de colisión por unidad de longitud hasta la primera colisión efectiva. $\mu = \mu_0 \cdot \csc \Psi$ ha sido definido previamente. Expresiones analíticas para las probabilidades de los destinos de los electrones, las cuales son funciones de las secciones eficaces de los procesos involucrados en microanálisis, han sido reportadas en un apéndice en la referencia [51].

Si suponemos que el elemento de interés no se encuentra presente en el substrato, $I(r + \tau) = I(r)$.

Es importante notar que en este modelo se supone que las secciones eficaces son independientes del tiempo y se puede utilizar las expresiones analíticas. Se define a g como la eficiencia de producción de rayos X de los electrones por unidad de longitud.

Ajuste del modelo que utiliza el principio de inmersión invariante con la curva experimental de razones k en función del espesor de la película.

En este trabajo se realiza un ajuste del modelo descrito en la sección anterior a la curva experimental de las razones k del elemento manganeso en cada una de las películas delgadas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ en función del espesor de dichas películas suponiendo que la energía de los electrones incidentes E_0 es fija. Se utilizó como patrón una muestra de Rodonita, (la cual contiene una cantidad conocida del elemento). La energía de incidencia de los electrones es de 15 keV. El ángulo en el que se encuentra el detector es de $\Psi = 0.13 \cdot \pi$ radianes. Las razones k de las películas delgadas de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ para distintos espesores son estas:

Razones K	Espesores (nm)
0.0928 ± 1.10^{-4}	53 ± 4
0.1032 ± 1.10^{-4}	55 ± 5
0.17351 ± 5.10^{-5}	83 ± 6

Tabla 3.1: Razones K para películas de diferentes espesores.

A continuación se muestran los valores de diferentes magnitudes utilizadas para determinar las curvas de razones k vs. espesor a partir del modelo que utiliza el principio de inmersión invariante.

	ρ (gr/cm ³)	W_{AT} (gr)	Z	μ *
Película LCMO	1.4	64.482	27.5	1096.309
Rodonita	3.35	32.681	15.8	743.857
Substrato (Si)	2.329	28.086	14.0	1.0

Tabla 3.2: Valores numéricos de las magnitudes utilizadas para la obtención de la curva teórica de razón k vs. espesor.

* Los coeficientes de atenuación másicos han sido calculados utilizando valores tabulados de la literatura.

El valor tomado para g (la eficiencia de producción de rayos X de los electrones por unidad de longitud), es de 1.0.

Finalmente se muestra el ajuste de la curva teórica a los datos experimentales.

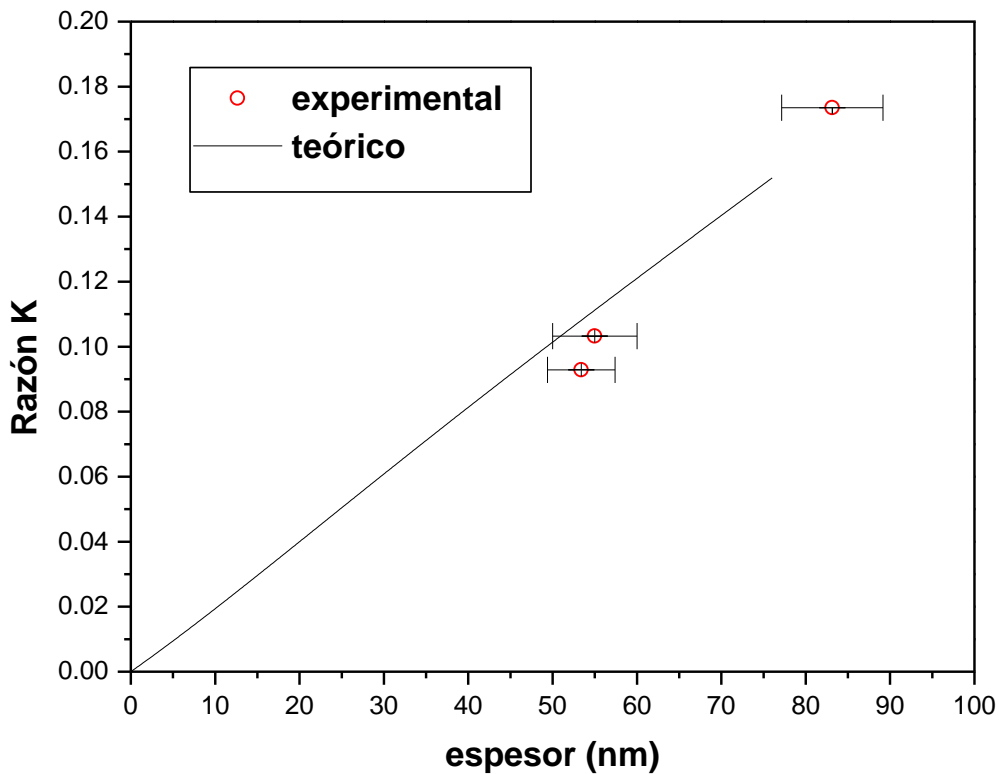


Figura 3.4: Ajuste de la curva teórica de razones k vs. espesor con los datos experimentales.

3.2.2 Medición de espesores de películas delgadas por Elipsometría

La medición de espesores en películas delgadas es muy complicada y las técnicas desarrolladas con tal fin son en general poco precisas. Una de las muchas técnicas existentes es la elipsometría. La elipsometría [53, 54] es una técnica óptica que es ampliamente utilizada para caracterizar propiedades ópticas tales como índice de refracción, espesor, rugosidad de la superficie, etc. Una luz polarizada en un plano, la cual es reflejada por un medio absorbente a incidencia no normal, adquiere polarización elíptica. En la figura 3.5, se muestra un esquema de lo descrito.

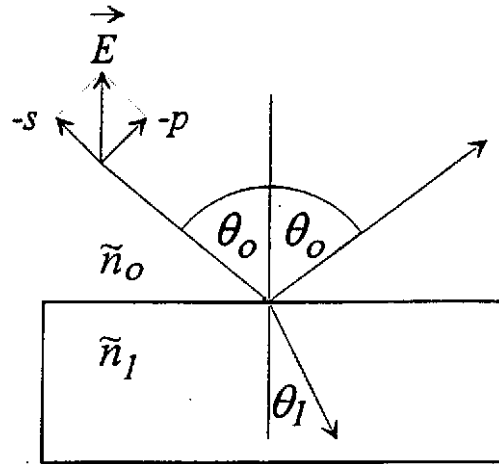


Figura 3.5: Esquema de la incidencia de luz polarizada sobre una muestra absorbente.

Sean n_0 y n_1 los índices de refracción de la película y del aire respectivamente, y sean ϕ_1 y ϕ_0 los ángulos de incidencia y refracción respectivamente. Entonces la ley de Snell se escribe:

$$n_0 \cdot \text{sen } \phi_0 = n_1 \cdot \text{sen } \phi_1$$

Los vectores campo eléctrico de la luz polarizada en un plano se descomponen en una componente p en el plano de incidencia, y ondas s en el plano de incidencia. Los coeficientes de reflexión de Fresnel para estas componentes se

$$r_p = \frac{n_0 \cdot \cos \phi_1 - n_1 \cdot \cos \phi_0}{n_0 \cdot \cos \phi_1 + n_1 \cdot \cos \phi_0} \quad (3.5)$$

$$r_s = \frac{n_1 \cdot \cos \phi_1 - n_0 \cdot \cos \phi_0}{n_1 \cdot \cos \phi_1 + n_0 \cdot \cos \phi_0} \quad (3.6)$$

escriben:

El cociente entre estos dos coeficientes, es:[55]

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (3.7)$$

Donde Ψ y Δ son la diferencia de fase entre la componente paralela y perpendicular de la onda incidente y la onda reflejada respectivamente. La elipsometría permite determinar Ψ y Δ en forma experimental. Sustituyendo las ecuaciones (3.5) y (3.6) en la ecuación (3.7) y teniendo en cuenta que en un medio absorbente $n = n_0 - ik_0$, se obtiene:

$$n_0^2 - k_0^2 = n_1 \cdot \text{sen}^2 \phi_1 \left(\frac{\tan^2 \phi_1 (\cos^2 2\Psi - \text{sen}^2 2\Psi \text{sen}^2 \Delta)}{(1 + \text{sen} 2\Psi \cos \Delta)^2} + 1 \right) \quad (3.8)$$

$$n_0 k_0 = \frac{n_1^2 \text{sen}^2 \phi_1 \cdot \tan^2 \phi_1 \cdot \text{sen} 2\Psi \cdot \cos 2\Psi \cdot \text{sen} \Delta}{(1 + \text{sen} 2\Psi \cdot \cos \Delta)^2} \quad (3.9)$$

Un arreglo esquemático de un elipsómetro típico se muestra en la figura 3.6.

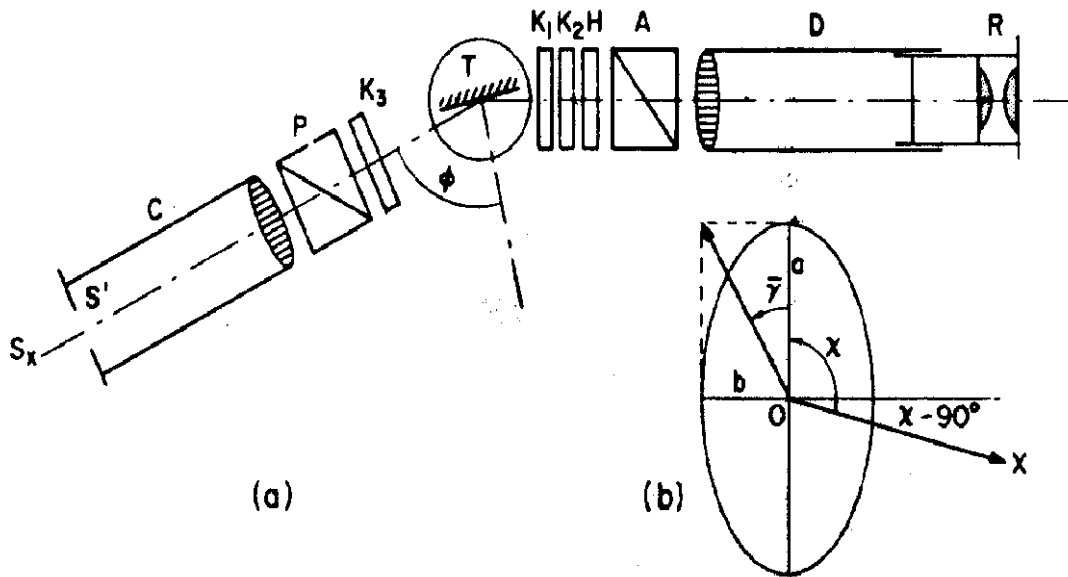


Figura 3.6: Esquema de un elipsómetro típico.

Un arreglo comúnmente usado [56] emplea una luz incidente polarizada en un plano con su plano de polarización a 45° del plano de incidencia. La luz reflejada pasa a través de un compensador y un analizador, los cuales son rotados para dar la menor intensidad de la luz reflejada. La dirección de vibración del compensador determina el ángulo χ entre el semieje mayor de la elipse y el plano de la elipse. La diferencia entre la posición del compensador y el analizador da el ángulo de elipticidad, γ . Los valores de Ψ y Δ pueden ser determinados de las relaciones:

$$\tan(2.\chi) = \tan(2.\Psi) \cdot \cos(\Delta) \quad (3.10)$$

$$\text{sen}(2.\gamma) = \text{sen}(2.\Psi).\text{sen}(\Delta) \quad (3.11)$$

Sustituyendo (3.8) y (3.9) en (3.10) y (3.11) se obtienen n_0 y k_0 en términos de valores conocidos. En general, la obtención del espesor en función de Ψ y Δ es una tarea que implica en general cálculos complicados. Trostad y Feachem [57] han desarrollado expresiones para películas ultradelgadas en las que el espesor t es mucho menor que la longitud de onda incidente, λ . Los cambios en Ψ_0 y Δ_0 de un substrato debido a la presencia de una película caracterizada por Ψ y Δ están dadas por:

$$\Delta - \Delta_0 = \frac{-C_1.t}{\lambda} \quad (3.12)$$

$$2\Psi - 2\Psi_0 = \frac{C_2.t}{\lambda} \quad (3.13)$$

donde C_1 y C_2 son constantes determinadas por varios parámetros ópticos.

3.2.3 Caracterización a través de medición de propiedades eléctricas.

El dispositivo experimental que se utilizó para medir resistencia en función de temperatura y tiempo, y para realizar curvas de corriente en función de tensión está formado por las siguientes etapas:

- Sistema criogénico, control de temperatura y sistema de vacío.
- Medición de propiedades eléctricas.

3.2.3a Sistema criogénico, control de temperatura y sistema de vacío.

El criogenerador es un sistema de enfriamiento. El mismo se consigue en una región que se encuentra aislada del medio externo. En este trabajo se utilizó un sistema de refrigeración de ciclo cerrado con helio marca Janis, modelo CCR-350. Este sistema se puede descomponer en las siguientes partes:

- Cabezal.

- Compresor
- El cabezal es la parte del sistema criogénico en la cual se logra la temperatura requerida por el usuario (en este caso 4 K como mínimo). En esta región es donde el helio gaseoso a alta presión proveniente del compresor es expandido, produciendo una disminución de la temperatura y enfriando la región en la que se encuentra la muestra.



Figura 3.7: En esta figura se observa el cabezal del criogenerador, en el que se colocará la muestra y se realizará la expansión del helio gaseoso para producir una disminución de la temperatura.

El cabezal deberá estar aislado térmicamente para poder lograr temperaturas bajas. El mismo dispone de una doble pared de acero inoxidable dentro de la cual se realiza un alto vacío con el objeto de minimizar las pérdidas por convección. La pared interna es una pantalla de radiación que evita las pérdidas de este tipo.

Por supuesto, los sensores de temperatura se encuentran cerca de la muestra dentro del cabezal.

- El compresor es el encargado de comprimir el helio gaseoso que después será expandido en el cabezal. También es el encargado de comprimir nuevamente el helio gaseoso que ya ha sido expandido en el cabezal.



Figura 3.8: En esta figura se muestra el compresor marca CTI modelo 8200 que ha sido utilizado.

Puesto que al producirse la compresión tiene lugar un incremento de temperatura, el sistema es enfriado con aire.

El sistema de control de temperatura, como su nombre lo indica, permite fijar o variar la temperatura de una forma controlable en el cabezal. Para ello dispone de los siguientes componentes:

- Sensores de temperatura: Se dispone de dos sensores de temperatura, diodos de GaAlAs, modelo TG-120-CU-4L. Al producirse un cambio de temperatura, el diodo experimenta un cambio de tensión eléctrica. Los sensores están calibrados en un rango de temperatura de 4.00 a 325K. Los sensores están situados en el cabezal del criogenerador cerca de la muestra.
- Calefactor: El calefactor es una resistencia de 25Ω , que está situada en el cabezal del criogenerador.
- Dispositivo electrónico de control de temperatura: Este controlador de temperatura LakeShore Modelo 330 es el encargado de variar la potencia del calefactor de tal forma que la temperatura varíe o quede fija en función de lo que el usuario desee, siempre que el compresor esté en funcionamiento. Es capaz de realizar un control de temperatura tipo P (proporcional), PI (proporcional e integral)

y PID (proporcional, integral y derivativo). Este dispositivo también muestra, a través de un display (uno para cada sensor de temperatura), el valor de temperatura del cabezal.

El sistema de vacío permite que el cabezal del criogenerador se encuentre a una baja presión. De esta manera se favorece el aislamiento del cabezal del medio externo (evitar pérdidas por convección y conducción). El sistema de vacío está constituido por dos bombas:

- Bomba mecánica: Es una bomba de vacío medio Speedivac modelo ED-250. La entrada de la bomba se conecta al recinto a vaciar (el cabezal del criogenerador y el resto del sistema de vacío en nuestro caso), y por medio de un cilindro rotatorio con paletas situado en una cámara, se aspira el aire del recinto y se expulsa por la salida de la bomba que se encuentra a presión atmosférica.
- Bomba difusora: Es una bomba de alto vacío Varian Modelo M-2. Para su funcionamiento necesita de un vacío previo inferior a 40mtorr, que en este caso es suministrado por la bomba mecánica, cuya entrada está conectada a la salida de la bomba difusora. Un aceite especialmente diseñado es evaporado desde un calefactor, y a su salida por unas toberas, arrastra el aire del recinto a vaciar, el cual está a una mayor presión. Finalmente, el aceite es condensado nuevamente por medio de una pared refrigerada por un circuito de agua y el aire arrastrado por el aceite es expulsado hacia la bomba mecánica.

La presión es medida por un manómetro Pirani cuya apreciación es de 1mTorr.

3.2.3b Medición de propiedades eléctricas.

En este trabajo se realizaron las siguientes mediciones:

- Medición de resistencia eléctrica en función de temperatura.
- Medición de corriente eléctrica en función de tensión eléctrica aplicada.
- Medición de resistencia eléctrica en función del tiempo.

Medición de resistencia eléctrica en función de temperatura.

Para realizar la medición de resistencia eléctrica se utilizó el circuito que se muestra en la figura 3.9.

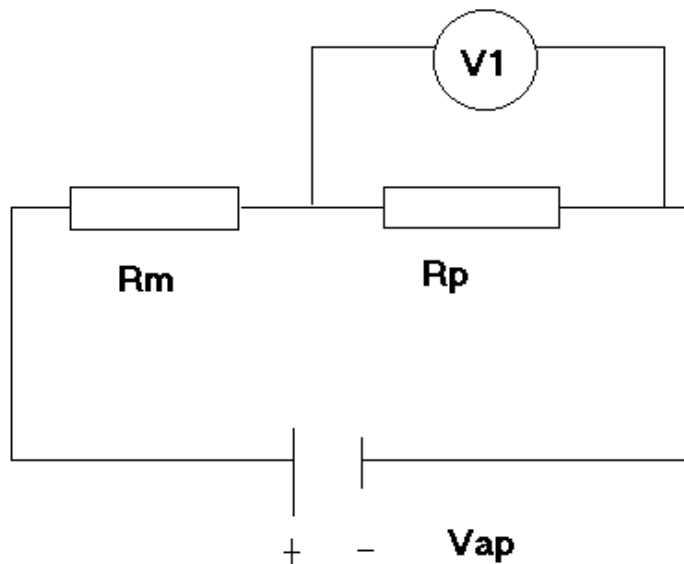


Figura 3.9: Circuito utilizado para la medición de resistencia eléctrica.

En este circuito, la resistencia a medir (denotada por R_M), se dispone en serie con una resistencia de valor conocido (denotada por R_P), de esta forma la corriente que circula por la muestra es también conocida (V_1/R_P), donde V_1 es la caída de tensión en la resistencia R_P , la cual es medida con un nanovoltímetro Keithley modelo 182, colocado en paralelo con R_P . La tensión constante aplicada sobre el circuito V_{AP}

$$R_M = \frac{V_{AP} - V_1}{V_1 / R_P} \quad (3.14)$$

impuesta por una fuente de tensión regulable. Como el valor mínimo de R_M es alrededor de $10 \text{ K}\Omega$ (valores que se obtuvieron experimentalmente a temperatura ambiente), si se coloca una resistencia de 1000Ω , ($R_P=997.97\Omega$), la caída de tensión en la muestra es prácticamente la tensión aplicada sobre el circuito. De esta manera, la resistencia está dada por la siguiente ecuación:

Una ventaja de este método es que (como se comprobó experimentalmente), no se coloca el voltímetro en paralelo con R_M , evitando así formar un paralelo entre la impedancia del nanovoltímetro ($10 \text{ G}\Omega$) y R_M , siempre que estas resistencias sean comparables (el cual es nuestro caso a temperaturas bajas, como se comprobó experimentalmente). La resistencia a medir se coloca en el cabezal del criogenerador. El contacto entre los alambres de cobre y la muestra se realizó con un epoxy de plata H20E marca Epotek. Para que el solvente del epoxy se evapore y el contacto sea bueno, se dejó el portamuestra en un horno a 120°C durante 120 minutos.

A pesar de que no se corrige el potencial de contacto debido a la junta muestra-epoxy en la medición de resistencia, esta tensión (del orden de los milivoltios) es despreciable comparada con la caída de tensión en la muestra, como se comprobó en forma experimental.

Los valores de tensión y temperatura tomados por el nanovoltímetro y los sensores de temperatura respectivamente, son almacenados por un programa de adquisición de datos.

Medición de corriente eléctrica en función de tensión eléctrica aplicada

Para la medición de la corriente en función de tensión eléctrica aplicada, se utiliza el circuito de la figura 3.10.

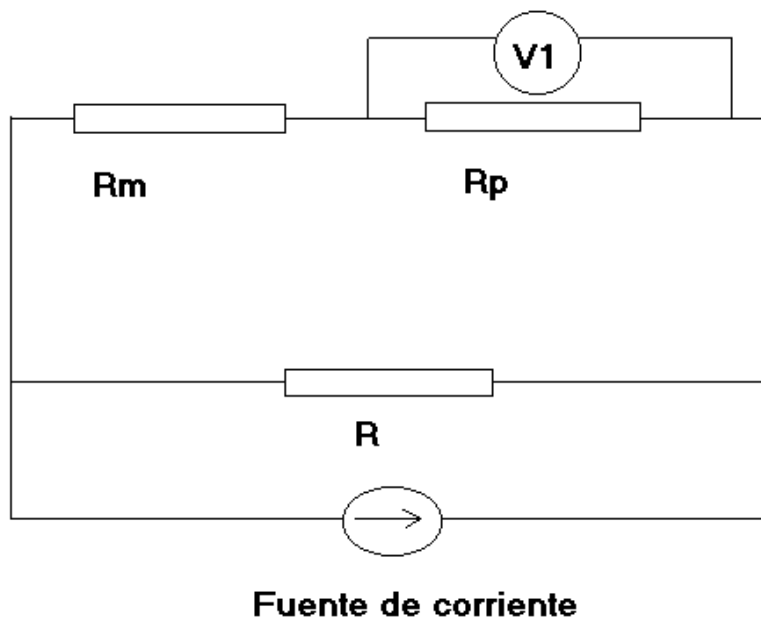


Figura 3.10: Circuito utilizado para la medición de corriente eléctrica en función de tensión eléctrica aplicada.

El ciclo de medición se realiza de la siguiente manera: Medir la corriente eléctrica para cada valor de tensión aplicada, donde la tensión varía de 0 volts a un voltaje máximo aplicado, V_{\max} . Desde V_{\max} se disminuye la tensión hasta $-V_{\max}$, y finalmente, desde ese valor, se sube la tensión hasta 0 Volts nuevamente.

Para que la fuente de tensión varíe según el ciclo mencionado en forma automática, se utilizó una fuente de corriente, y en paralelo con esta se colocó una pequeña resistencia (R en la figura 3.10), cuyo valor es de 665Ω . Con el mismo objetivo, se diseñó un programa en lenguaje Pascal que además de ordenar a la fuente de tensión que efectúe el ciclo mencionado, también registre los valores medidos (corriente y tensión eléctrica). (Para más información acerca del programa ver apéndice A). La corriente que circula por la muestra se mide utilizando el mismo circuito de la sección anterior.

Medición de resistencia eléctrica en función del tiempo.

Es de interés la evolución dinámica del sistema estudiado, ya que como se mencionó en el capítulo 1 y 2 existe una competencia entre la fase orden de carga-aislante y ferromagnética-metálica. Al ser la resistencia una propiedad que en este caso brinda mucha información acerca de la competencia entre estas fases, es útil la medición de curvas resistencia eléctrica vs. tiempo a una temperatura fija. Por otra parte, puesto que la aplicación de un campo eléctrico (o tensión) en la muestra, afecta la dinámica de estas fases, como se mencionó en la sección 1.10 del capítulo 1, también es útil realizar mediciones de resistencia eléctrica en función de tiempo a temperatura fija, pero variando en forma controlada la tensión aplicada sobre la muestra. En este trabajo se realizaron mediciones de este tipo, utilizando una tensión eléctrica máxima de 50 V y una tensión eléctrica mínima de 2 mV, a una temperatura fija de 140K.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

4.1 Medición de resistencia eléctrica en función de Temperatura

En la figura 4.1 se muestra la resistencia de la película policristalina de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ de mayor espesor (LCMO3) en función de la temperatura. Las curvas de enfriamiento y calentamiento se midieron a una velocidad de 2 K/min.

Estos resultados se grafican para distintos voltajes aplicados: 1; 2,7; 30 y 50 Voltios.

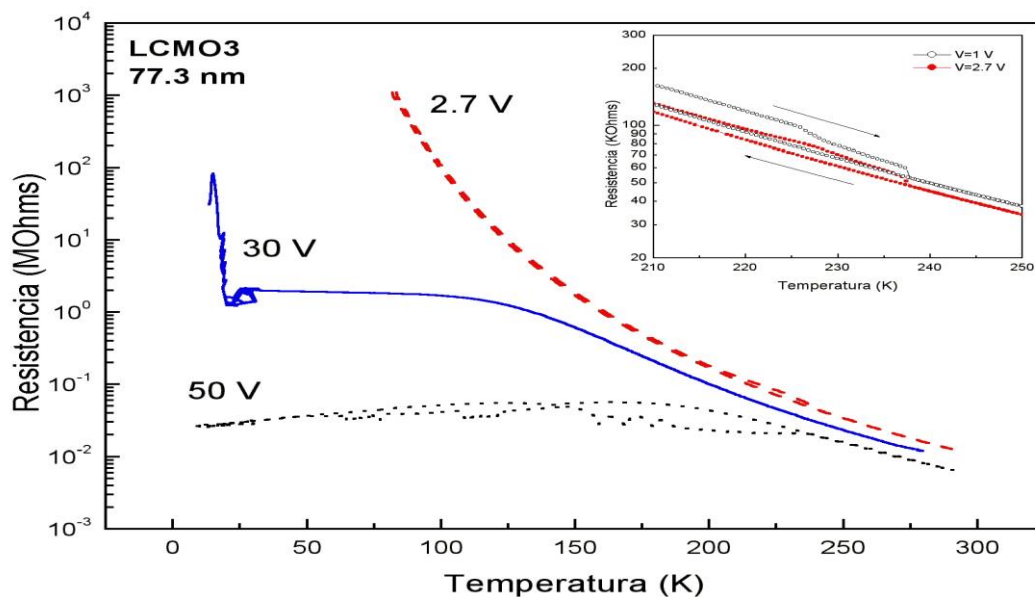


Figura 4.1: Resistencia en función de la temperatura para tres tensiones: 2,7; 30 y 50 V en la muestra LCMO3 de 77,3 nm. En el gráfico inserto se muestra una ampliación en la zona de la Temperatura de Curie para tensiones de medición 1 y 2,7 V.

Para la película de mayor espesor (LCMO3) observamos que para tensiones bajas (1 y 2,7 V) se presenta un comportamiento tipo aislante. Sin embargo, para

tensiones altas (30 y 50 V) se observa una transición aislante-metal (A-M) alrededor de los 150K. En estas condiciones, es notable la escasa dependencia en temperatura observada para la resistencia en un amplio rango de temperaturas. Este comportamiento es coincidente con los resultados de Asamitsu y S. Srivastava mostrados en la sección 1.10 del capítulo 1. La transición A-M puede explicarse por la fusión de la fase aislante CO o por la inhibición de su estabilidad termodinámica, debida al campo eléctrico, lo que permitiría la percolación de zonas ferromagnéticas-metálicas (FMM).

En la figura 4.2 se muestran las curvas de resistencia en función de la temperatura para las películas de menor espesor (LCMO1 y LCMO2).

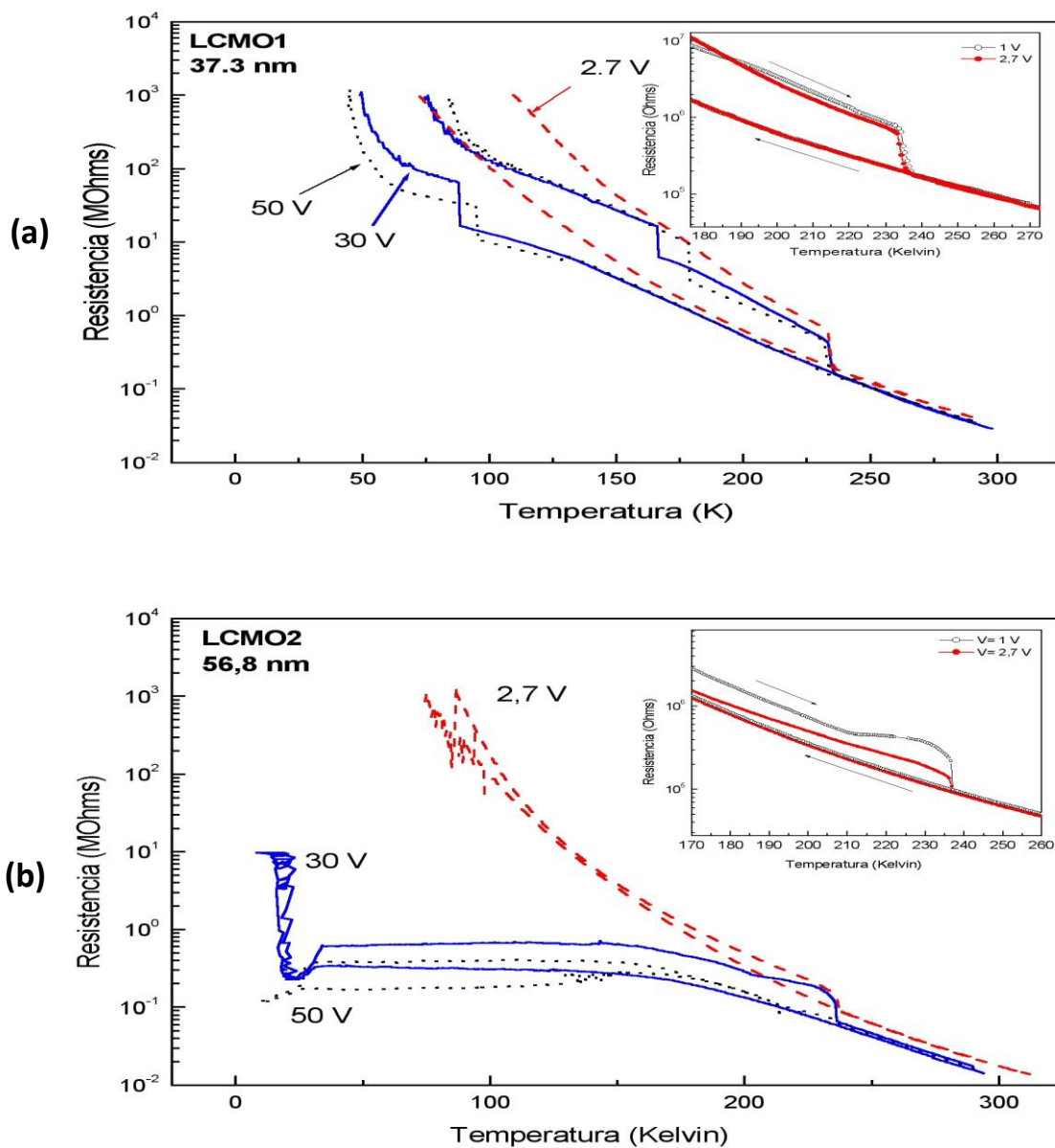


Figura 4.2: Resistencia en función de la temperatura para tres tensiones: 2,7; 30 y 50 V. a) Muestra LCMO1, espesor 37,3 nm. B) LCMO2 de 56,8 nm y c) LCMO3

de 77,3 nm. En los gráficos insertos se muestra una ampliación en la zona de la Temperatura de Curie para tensiones de medición 1 y 2,7 V.

Para las tensiones aplicadas en este trabajo, no se observa la transición A-M en la película más delgada (LCMO1), pero si se observa esta transición en la película de espesor intermedio (LCMO2). Ya que la estabilidad o robustez de la fase CO aumenta a medida que el espesor de la película disminuye, como se señaló en los trabajos de Prellier y colab. mencionados en la sección 1.8.1 del capítulo 1, es razonable que en la película más delgada no se observe la transición A-M. Este aumento de la robustez de la fase CO al disminuir el espesor está relacionado con el hecho de que las tensiones impuestas por el sustrato sobre las zonas de la película cercanas al mismo, provocan una disminución del ángulo MnOMn favoreciendo la estabilidad de la fase CO en un muy amplio rango de temperaturas. Por otra parte, al aumentar el espesor de la película, las zonas de la misma más alejadas del sustrato (y menos afectadas por el mismo), también comienzan a contribuir. En estas zonas el ángulo MnOMn no ha cambiado significativamente, y en consecuencia disminuye la robustez de la fase CO, favoreciendo la fase ferromagnética conductora. Esto ocurre también en un amplio rango de temperaturas. En consecuencia, la resistencia eléctrica se puede visualizar como un paralelo entre la resistencia de la zona de la película más cercana y la más lejana al sustrato.

Otra característica notable de estos resultados es la histéresis térmica de la resistencia cuando se mide enfriando y calentando. Esta histéresis se hace más importante a medida que el espesor de las películas disminuye (ver figura 4.1 y 4.2). Durante el enfriamiento no hay señales de las transiciones FM o CO en las curvas de resistencia, mientras que en el calentamiento se observa en todas las curvas que la histéresis desaparece abruptamente a 235 K. Esta temperatura de transición, que no presenta dependencia con los campos eléctricos aplicados ni con el espesor de las películas, está asociada a la temperatura de Curie del material.

Por otro lado, cuando el material se presenta en forma de película delgada es habitual que la resistencia por debajo de T_C y por encima de T_{CO} no muestre un comportamiento metálico o al menos un cambio de pendiente. Esto está relacionado con las tensiones impuestas por el sustrato. Estas tensiones en general darían lugar a una fase metaestable con desorden de carga (CD) intermediaria entre la CO y la FM, con características similares a la fase paramagnética de alta temperatura. La fase CD, menos robusta que la CO, evoluciona hacia la CO o la FM dependiendo de la historia impuesta

durante la medición de la resistencia de la película. Es necesario recalcar que en films, las tensiones impuestas por el substrato "fijan" el ángulo $MnOMn$, evitando que este cambie significativamente al producirse la transición orden de carga-aislante, y en consecuencia, la resistencia tampoco varía en las cercanías de T_{CO} . A una tensión aplicada de 30 V en las muestras LCMO2 y LCMO3 se encuentra que a temperaturas bajas (menores que 20K), ya producida la transición A-M, tiene lugar un aumento de la resistencia eléctrica. Esto puede estar asociado a que al ser la tensión eléctrica aplicada, (30V) relativamente grande, esta fuerza la conducción de portadores de carga. Al tener muestras policristalinas, los bordes de grano pueden actuar como una barrera de potencial eléctrico, y comienzan a ser un factor de peso en la conducción, ya que a temperaturas bajas el camino libre medio puede ser del orden de la distancia entre bordes de grano. Los estados electrónicos de esta barrera, pueden verse ocupados, existiendo un gran número de portadores de carga en el borde de grano, al aplicar tensiones eléctricas tan altas. En consecuencia, puede ocurrir que un portador al tratar de atravesar la barrera (por efecto tunel), se encuentre con un borde de grano que se comporta eléctricamente en forma repulsiva, y en consecuencia no sea posible que el portador atraviese la barrera. Este efecto se conoce como bloqueo de Coulomb. Esto explicaría el aumento de la resistencia en función de la temperatura. También es posible que con este efecto, la fase CO aumente su proporción con respecto a la FMM. M.I Auslender y colab.[] han explicado esta forma de la curva de resistencia en función de la temperatura a bajas temperaturas en manganitas.

Notamos que las curvas de calentamiento tienen resistencias mayores a las de enfriamiento, a excepción de las curvas en las que se ha producido la transición A-M (50V aplicados, figuras 4.1 y 4.2). Estos resultados se pueden interpretar asumiendo que a bajas temperaturas y con bajos campos eléctricos el estado fundamental corresponde mayoritariamente a una fase CO y por lo tanto, en el calentamiento las resistencias son mayores. En los casos en los que el enfriamiento se realiza con una tensión de 50V, se observa la percolación eléctrica a través de una red metálica. Esto indica que el estado fundamental es mayoritariamente de fases FMM, o al menos el campo aplicado ha disminuido la fracción de fases aislantes CD y CO. En este caso, durante el calentamiento el transporte eléctrico se realiza por resistencias menores a las correspondientes a la curva de enfriamiento.

Cuando se aplica una tensión de 50V a la lámina más gruesa (LCMO3), se observan inestabilidades y oscilaciones tanto durante el enfriamiento como en el

calentamiento (Figura 4.3). Las inestabilidades encontradas durante el enfriamiento por debajo de la temperatura de transición A-M podrían estar relacionadas con el aumento del tamaño de los clusters FM a expensas de las fases CO y CD, forzado por el campo eléctrico aplicado. Este proceso puede pensarse que sucede por la superación, por parte de los portadores, de las barreras de potencial que separan las fases. En este escenario es razonable pensar que se alcancen transitoriamente estados metaestables de baja resistencia.

Durante el calentamiento y para temperaturas por encima de la temperatura de transición A-M, se observan oscilaciones de la resistencia. Estas oscilaciones en la resistencia eléctrica muestran una periodicidad notable con la temperatura y preceden a la transición FM.

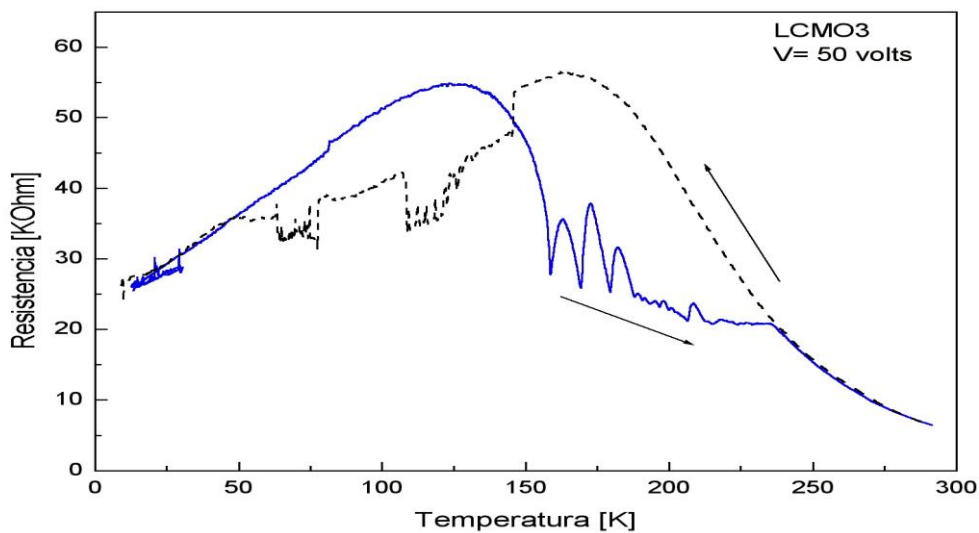


Figura 4.3: Resistencia en función de la temperatura para la muestra LCMO3 medida con una tensión de 50 V. Se observa durante el calentamiento oscilaciones en la resistencia.

El origen de estas oscilaciones podría estar causado por un efecto de calentamiento localizado en las regiones donde se produce la percolación sin modificar la temperatura promedio de la muestra. Al bajar la resistencia se incrementa sensiblemente la potencia disipada lo que favorecería las fluctuaciones termodinámicas de la fase FM con la consiguiente reducción espacial de estas zonas en favor de la fase CO. De este modo, el deterioro de la percolación incrementa la resistencia con lo que la disipación disminuye y el sistema restablece el equilibrio, regenerándose la percolación e iniciando así nuevamente el proceso. Esta propuesta es debida a V. Podzorov y colab. [

] para explicar las oscilaciones de la resistencia en función del tiempo a temperatura fija para muestras en "bulk" de $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$.

4.2 Medición de resistencia eléctrica en función del tiempo variando la tensión eléctrica aplicada.

En la figura 4.4 se muestra la medición de resistencia eléctrica en función del tiempo aplicando pulsos de tensiones eléctricas a una temperatura fija de 140K, para la muestra LCMO3. A esta temperatura se llegó enfriando el sistema desde temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 2K/min y con una tensión aplicada de 2mV. Se aplicaron pulsos de tensión de 1, 15, 30 y 50 V en forma creciente durante un periodo de tiempo de 20 min. La tensión aplicada entre pulsos fue de 2 mV.

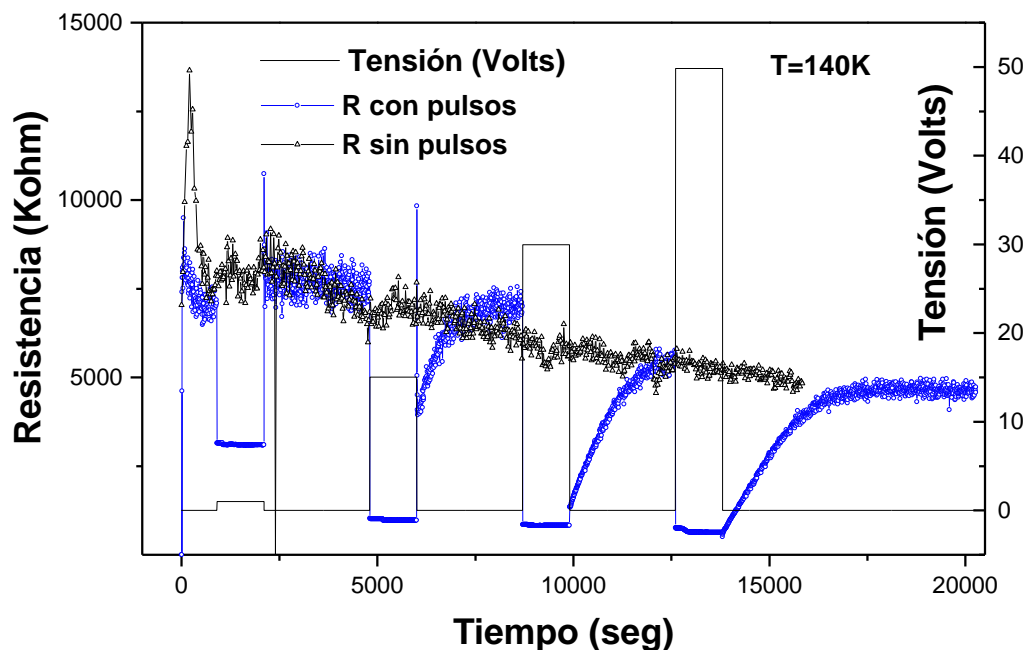


Figura 4.4: Resistencia en función del tiempo (con círculos) bajo la aplicación de diferentes tensiones eléctricas de 1, 15, 30 y 50V, en ese orden, las cuales también se muestran. La tensión de cero es 2mV. Además se muestra la curva con aplicación de sólo 2mV (con triángulos). La muestra medida es LCMO3 a una temperatura de 140K.

Se observa que al imponer el pulso de tensión, la resistencia cae abruptamente y, mientras dura el pulso, se mantiene constante. Esto indica que la imposición de un

campo eléctrico en la muestra, inhibe la fase orden de carga en forma casi instantánea (para los tiempos manejados en este experimento), favoreciendo la conexión entre regiones FMM. El hecho de que la resistencia se mantenga constante durante el pulso de tensión indica que la fracción de las fases FMM y CO mantienen un equilibrio metaestable para dicha tensión. El valor de esta resistencia disminuye a medida que aumenta la tensión aplicada, lo que indica que aumentan los caminos que conectan regiones FMM a medida que aumenta la tensión aplicada. Por otra parte, una vez que el pulso de campo eléctrico se quita, y se deja nuevamente la tensión de 2mV, se observa que la resistencia eléctrica comienza a aumentar paulatinamente, hasta llegar a cierto valor de resistencia. Esto indica que una vez que el campo eléctrico ha sido quitado, la fase CO deja de inhibirse por dicha perturbación, y comienza a crecer nuevamente en forma paulatina a expensas de la fase FMM, desapareciendo también en forma paulatina muchos de los caminos que conectan las regiones FMM. Pero hay caminos, que persisten por un tiempo aún después de haber quitado el campo. En consecuencia, la fase CO crece paulatinamente y el sistema "recuerda" por un tiempo la aplicación del campo eléctrico aún después de que este halla sido sacado. Este valor de resistencia que se alcanza después de haber quitado el pulso de campo eléctrico coincide con el valor de resistencia que a ese tiempo tiene la curva de resistencia en la que se aplica una tensión constante de 2 mV (que en la figura 4.4 se muestra con triángulos). A partir de este valor de resistencia la curva en la que se aplicó el pulso parece seguir a la curva en la que se mantuvo la tensión constante de 2 mV. Es decir, se retoma la evolución al equilibrio con un campo eléctrico constante de 2 mV a pesar de la aplicación momentánea de un pulso de campo eléctrico.

También se han realizado mediciones de resistencia en función del tiempo similares a las anteriores, pero ahora los valores de los pulsos de campo eléctrico se han dispuesto en forma descendente (primero se aplican 50V, después 30V, y finalmente 15V). Los resultados se muestran en la figura 4.5.

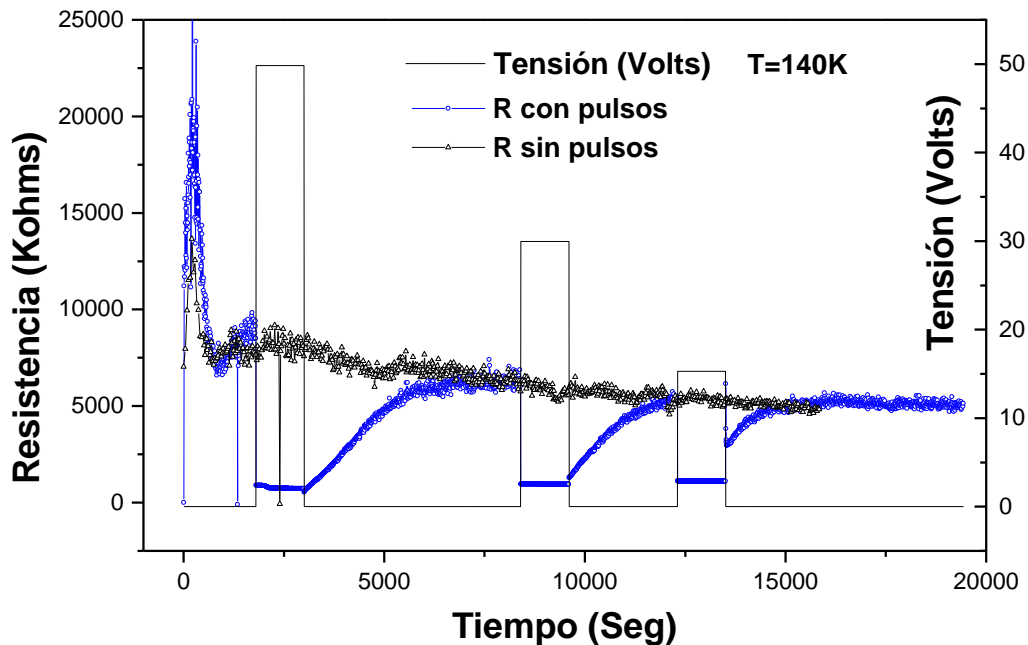


Figura 4.5: Resistencia en función del tiempo (con círculos) para diferentes tensiones eléctricas 50, 30 y 15 V en ese orden las cuales también se muestran. La tensión de cero es 2mV. Además se muestra la curva con aplicación de sólo 2mV (con triángulos). La muestra medida es LCMO3 a una temperatura de 140K.

Las curvas son cualitativamente muy similares a las efectuadas con pulsos en forma ascendente.

Es necesario recalcar, que no es concluyente que se haya alcanzado el equilibrio en estos experimentos, ya que para asegurarnos de ello, los experimentos deberían haber llevado más tiempo, los cuales son muy grandes para los tiempos de laboratorio.

P.Levy y colab. [] han efectuado mediciones de resistencia vs tiempo en monocristales de $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, pero en lugar de variar el campo eléctrico en forma controlada, variaron el campo magnético externo aplicado, como se muestra en la figura 4.6 (en círculos se muestra la curva resistencia vs tiempo, y en línea negra la variación de campo magnético externo en función del tiempo).

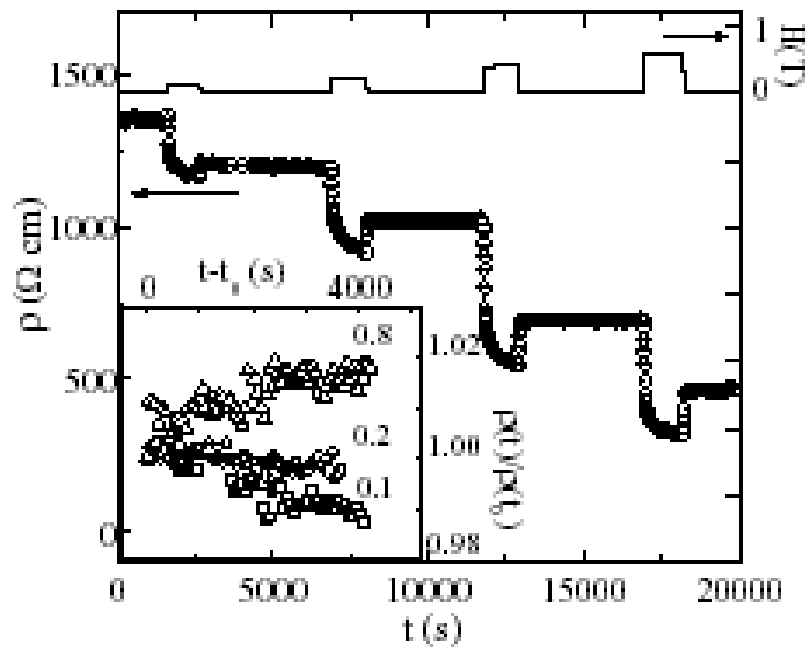


Figura 4.6: Medición de resistividad en función del tiempo, a $T=72K$ bajo la aplicación de $H=0.1, 0.1, 0.4$ y $0.6 T$.

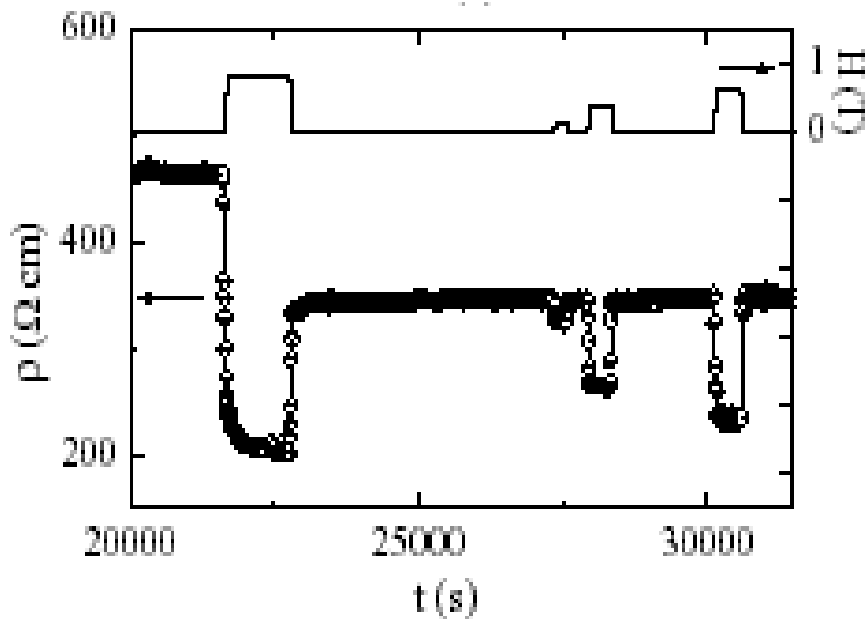


Figura 4.7: Medición de resistividad en función del tiempo, a $T=72K$ bajo la aplicación de $H=0.8, 0.1, 0.4$ y $0.6 T$.

Se observa en todos los casos, que mientras dura el pulso de campo magnético, la resistencia eléctrica disminuye hasta alcanzar cierto valor constante. Esto puede explicarse considerando que el campo magnético aplicado favorece el mecanismo de doble intercambio aumentando la fase ferromagnética-metálica, y en consecuencia disminuyendo la resistencia. En nuestro caso, la resistencia disminuye en forma casi instantánea a un valor constante al aplicar un pulso de campo eléctrico, algo que no sucede apenas se impone un campo magnético. Lo notable es que una vez que el pulso de campo magnético desaparece, la resistencia eléctrica no tiene el mismo valor que

tenía antes del pulso, sino que su valor es menor, como se muestra en la figura 4.6. Esto puede explicarse considerando que el pulso de campo magnético acelera el acercamiento al estado de equilibrio a esa temperatura. A diferencia del trabajo de P. Levy, en el que al sacar el pulso de campo magnético, un nuevo valor de resistencia se alcanza en forma instantánea, en nuestro trabajo, una vez que el pulso de campo eléctrico ha sido quitado, la resistencia evoluciona en forma paulatina a su nuevo valor, el cual como se dijo, es coincidente con el que se obtiene con un campo eléctrico constante de 2 mV. En consecuencia, en el presente trabajo no parecería plausible que los pulsos de campo eléctrico aceleren el acercamiento al estado de equilibrio a esa temperatura (por lo menos con los campos eléctricos que se utilizaron en el presente trabajo). Otro efecto importante es el que se observa en la figura 4.7. Después de imponer un pulso de campo magnético crítico, la resistencia eléctrica en función del tiempo solo cambia durante la aplicación de subsecuentes pulsos de campo magnético. Una vez que estos pulsos desaparecen, la resistencia eléctrica tiene el mismo valor que antes de la aplicación de dicho pulso. En las mediciones del presente trabajo, esto no parece plausible, por lo menos con los campos eléctricos que se han alcanzado.

Por otra parte, es importante notar, que una vez que el pulso de tensión ha sido aplicado, la muestra podría calentarse por efecto Joule y la temperatura de la misma aumentaría. Esto provocaría que al sacar el pulso de tensión, la muestra se enfríe nuevamente, y la resistencia trate de volver paulatinamente a su valor inicial. Es entonces necesario distinguir dos contribuciones cuando la resistencia va alcanzando su valor de saturación después de aplicado el pulso. Una debida al posible enfriamiento de la muestra, y otra debida a la evolución de fases hacia el equilibrio. Para ello se estimó el tiempo que el sistema tarda en enfriarse, con la siguiente expresión:

$$\tau = \frac{A \cdot \rho \cdot C_V}{K}$$

Donde A es el area de la película ($\cong 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$), ρ su densidad ($\cong 1431.5 \text{ Kg/m}^3$) y C_V su calor específico a volumen constante ($\cong 3.85 \text{ J/Kg.K}$). La conductividad térmica del substrato, K, que en este caso es silicio, es $\cong 1000 \text{ W/m.K}$. Se ha despreciado la transferencia de calor por convección. Esto da un valor de $\tau \cong 3 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, el cual es muy pequeño comparado con el valor experimental (1500 s). Por tanto es plausible suponer que la única contribución significativa a la curva de R vs tiempo es debida a la evolución de las fases FMM y CO.

4.3 Medición de resistencia eléctrica en función del tiempo.

Se realizaron mediciones de resistencia en función del tiempo a temperaturas fijas de $T=140$ y 120 K en la muestra LCMO3 de mayor espesor, con una tensión eléctrica aplicada de $50V$. Para llegar a dichas temperaturas, se enfrió la muestra desde temperatura ambiente a $2K/min$ aplicando también una tensión de $50V$. Cada medición se realizó en el período de tiempo de dos horas. Los resultados se muestran en la figura 4.8. Al medir R vs tiempo a 140 y $120K$, ya se produjo la transición A-M.

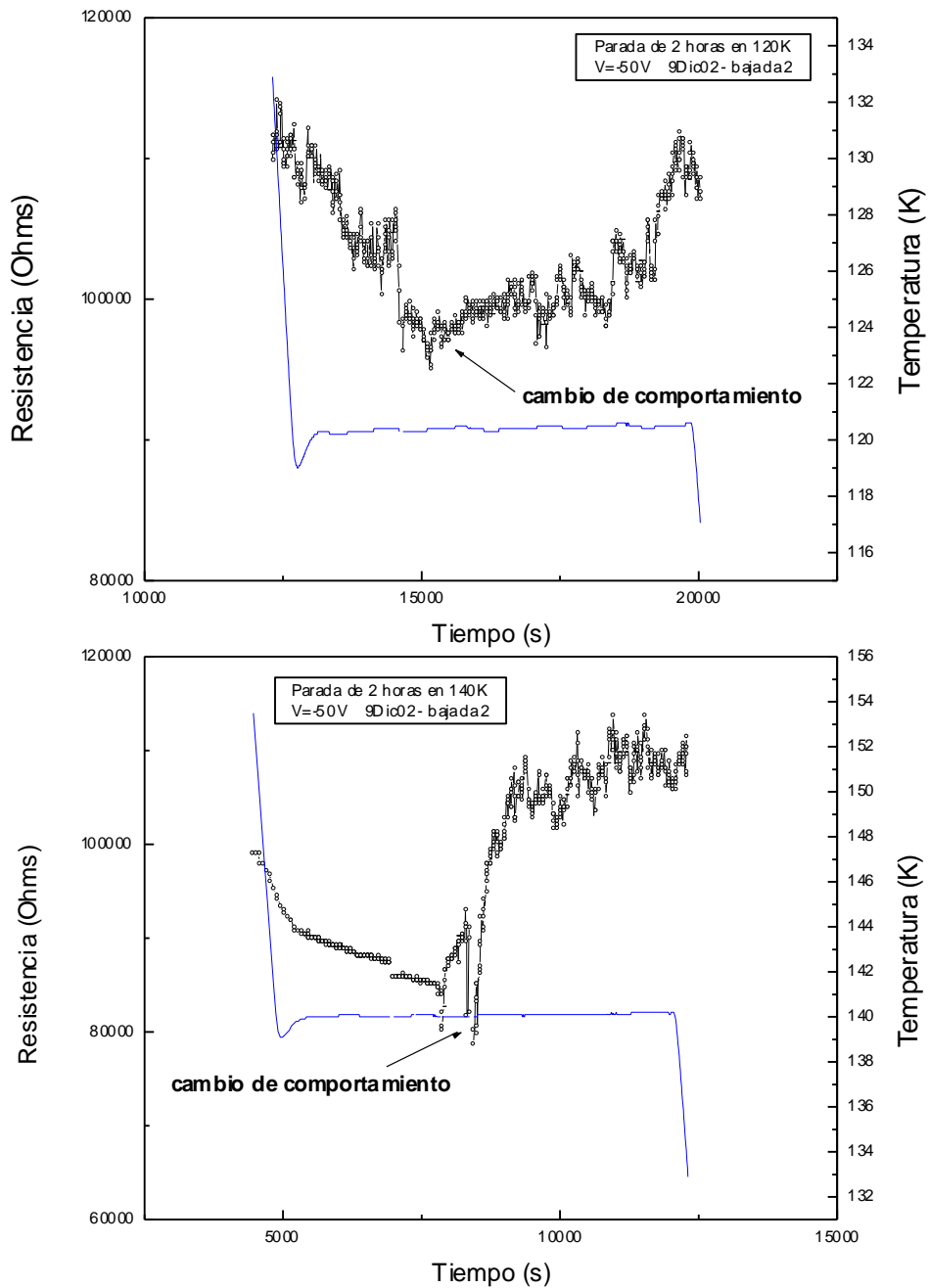


Figura 4.8: Resistencia en función del tiempo con una tensión eléctrica aplicada de 50V inclusive durante el enfriamiento para LCMO3. La figura superior corresponde a T=120K, y la inferior a T=140K. También se grafica la variación de T con el tiempo.

Las curvas en ambos casos son cualitativamente similares. Durante más o menos los primeros 45 min, se produce una disminución de la resistencia en una forma más o menos lineal. Posteriormente, la resistencia comienza a aumentar, siendo este aumento en general más rápido a 140K que a 120K. Es notable, que al disminuir la temperatura después de cada medición de R vs tiempo, la resistencia tenga un valor superior al que tenía a la misma temperatura antes de efectuar dicha medición. Es más, la resistencia aumenta ligeramente al disminuir la temperatura una vez realizadas las mediciones de R vs tiempo, siendo este aumento más notable después de la medición a 120K. La disminución de la resistencia con el tiempo a temperatura fija podría explicarse considerando que el sistema no alcanzó la fracción de fases de equilibrio a esa temperatura en forma instantánea (o para la velocidad de enfriamiento de 2 K/min), y en consecuencia, al dejarlo evolucionar en el tiempo alcanza ese valor de fracción de fases. Todo esto puede producir un aumento de la fase FMM durante los primeros 45 minutos de la medición R vs tiempo. El aumento de la resistencia después de pasados los primeros 45 min podría estar causado por un efecto de calentamiento localizado en las regiones donde se produce la percolación sin modificar la temperatura promedio de la muestra. Al bajar la resistencia (durante los primeros 45 min) se incrementa sensiblemente la potencia disipada, lo que favorecería las fluctuaciones termodinámicas de la fase FM con la consiguiente reducción espacial de estas zonas en favor de la fase CO. De este modo, el deterioro de la percolación incrementa la resistencia durante los siguientes minutos incluso cuando la temperatura es disminuída. Esta propuesta es debida, como ya se mencionó en la sección 4.1, a V. Podzorov y colab.[]. El hecho de que la resistencia aumente más rápidamente a 140K que a 120K podría ser debido a que el valor mínimo de resistencia es menor a 140K que a 120K y en consecuencia, la potencia disipada (V^2/R) se hace mayor a 140K. Por tanto habría una mayor reducción espacial de la fase FMM y un mayor aumento de la fase CO a 140K que a 120K. Es por eso que el aumento de resistencia es mayor a 140K que a 120K.

4.4 Medición de corriente eléctrica en función de tensión eléctrica aplicada

En la figura 4.9 se muestran mediciones de corriente eléctrica en función de tensión eléctrica aplicada para diferentes temperaturas ($T=296, 220, 185, 165, 145, 130, 110, 85$ y 60 K, en ese orden) en la muestra LCMO3. Estas temperatura se alcanzaron enfriando la muestra desde temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de $2\text{K}/\text{min}$. No se aplicó tensión eléctrica durante el enfriamiento. La tensión aplicada se hizo variar desde 0 a $+50\text{V}$, desde $+50\text{V}$ se disminuyó a -50V , y desde -50V se subió hasta 0V .

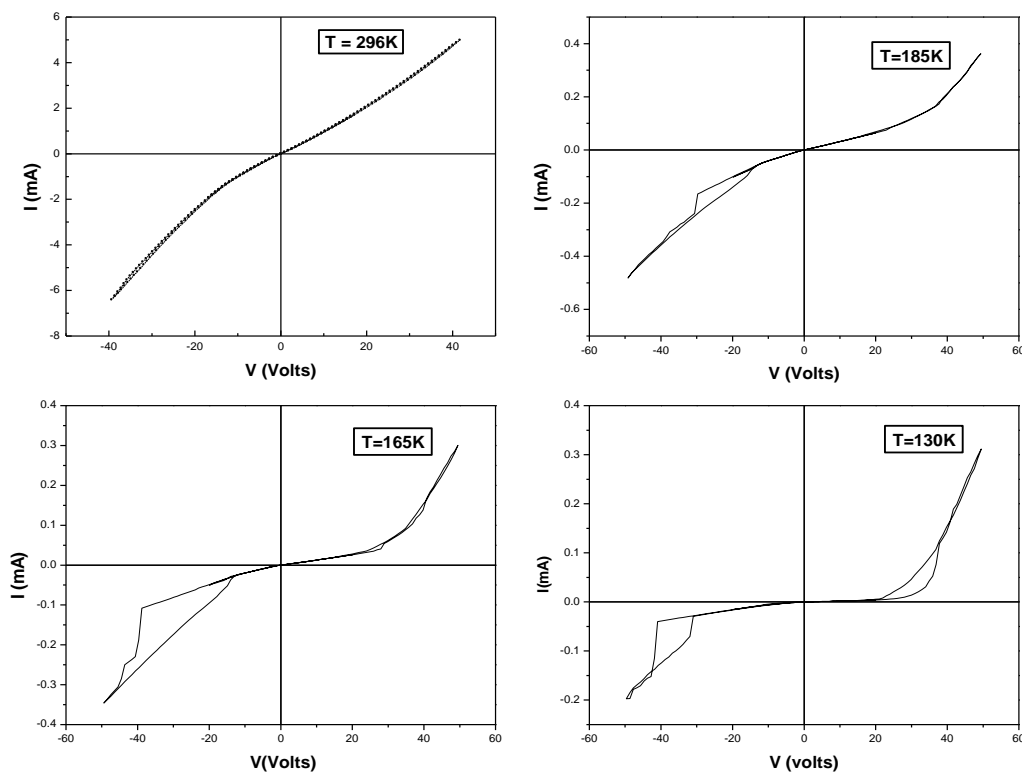


Figura 4.9: Corriente eléctrica en función de tensión eléctrica aplicada a diferentes temperaturas ($T=296, 185, 165$ y 130 K, en ese orden) para la muestra LCMO3.

A temperaturas por encima de 185K , si bien el comportamiento no es exactamente óhmico, es decir no se obtiene una línea recta, que siga la ley de Ohm $R=V/I$, no presenta histéresis ni tampoco una discontinuidad en las curvas. El comportamiento no óhmico a tensiones altas puede en parte deberse al calentamiento por efecto Joule. A temperaturas por debajo de 185K las curvas tienen un

comportamiento más o menos óhmico, excepto a tensiones muy bajas hasta que aparece una discontinuidad en las curvas a valores altos de tensión negativa entre -30 a -40V. Es decir hay un valor de tensión crítico por encima del cual la resistencia cae abruptamente o lo que es equivalente, el valor de la corriente aumenta abruptamente en valor absoluto. Este "salto" de la corriente ya ha sido presentado por varios autores, Asamitsu y S. Srivastava entre otros, como se mencionó en la sección 1.10 del capítulo 1, pero a temperaturas más bajas (no sobrepasan los 85K). Si se aumenta en valor absoluto la tensión aplicada una vez producida la caída en la resistencia, la curva posee un comportamiento ohmico donde la resistencia permanece constante, con un valor de resistencia menor al que tenía antes del "salto" de la corriente. Se observa que al disminuir en valor absoluto la tensión desde ese estado de baja resistencia (EBR), la resistencia (o la corriente) describe la misma curva que se obtuvo al aumentar (en valor absoluto) la tensión sólo hasta la tensión de "salto" de corriente. Por debajo de esta tensión de "salto", la curva continua por el estado de baja resistencia, (siendo la corriente (en valor absoluto) mayor que la que se tenía al aumentar la tensión (en valor absoluto)) hasta que a una cierta tensión aplicada, describe la misma curva que la que se obtuvo al aumentar la tensión. La curva de histéresis que se describe también ha sido obtenida por los autores mencionados arriba. El "salto" o "switching" de la corriente, que produce una caída abrupta de la resistencia, puede explicarse considerando que hay un valor de tensión o campo eléctrico crítico a partir del cual aumenta el porcentaje de la fase FMM o bien se incrementan el número de caminos que conectan regiones FMM. Al disminuir el campo eléctrico en valor absoluto desde el EBR por debajo del valor crítico, estos caminos o la fracción de fase FMM del EBR se mantienen, y en consecuencia la resistencia tiene valores menores respecto a los que tenía al subir (en valor absoluto) el campo eléctrico. Esto explicaría la histéresis que presentan las curvas. Este comportamiento es similar al encontrado en las curvas de resistencia eléctrica en función del tiempo una vez que el pulso de campo eléctrico es quitado. El hecho de que las curvas coincidan nuevamente a partir de cierto valor de campo eléctrico (campo eléctrico de reversibilidad), podría explicarse considerando que los caminos que conectan regiones FMM vecinas, finalmente van desapareciendo a campos eléctricos bajos, y la fracción de fase FMM disminuye al valor que tenía originalmente. En la figura 4.10 se muestra la variación de la tensión de "switching" en función de la temperatura (con puntos blancos). En el mismo gráfico se muestra la variación de la tensión de reversibilidad en función de la temperatura (con puntos negros).

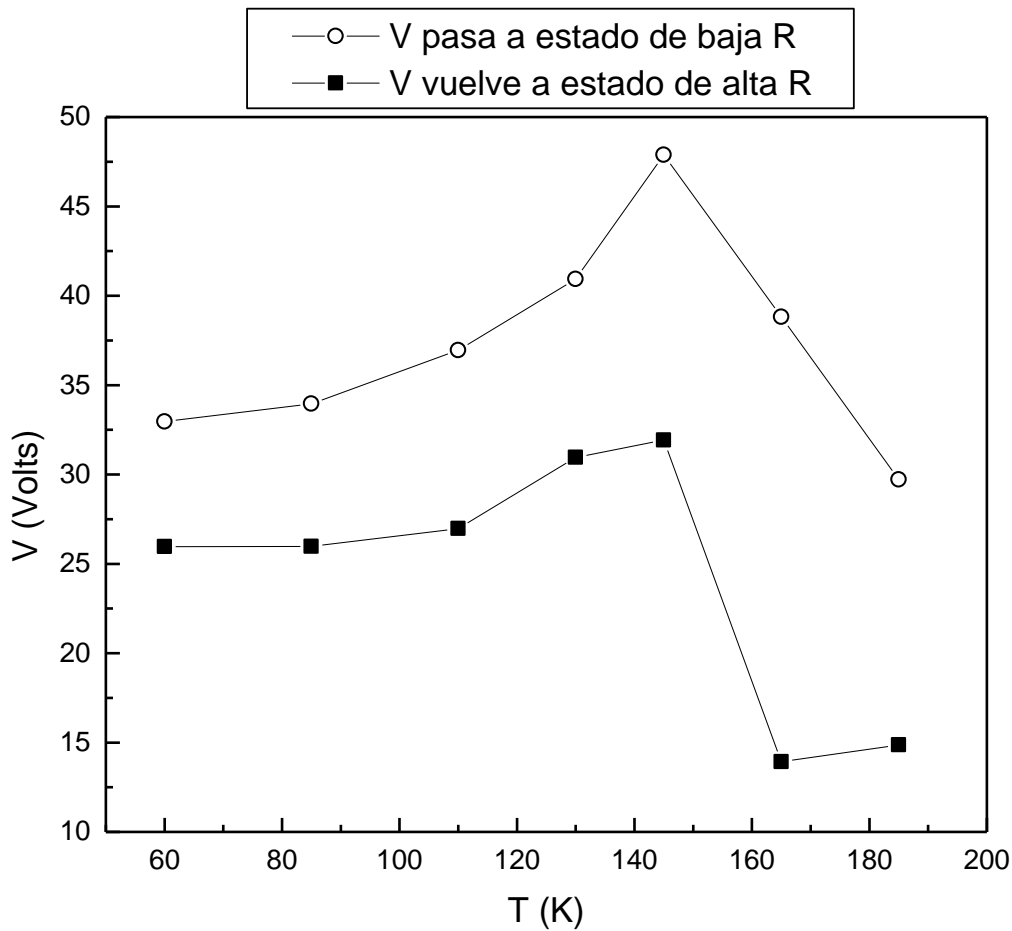


Figura 4.10: Tensión de "salto" o "switching de corriente (en círculos) y tensión de reversibilidad (en cuadrados) en función de la temperatura.

Se observa que las dos curvas son cualitativamente muy similares, aumentando la tensión en forma mas o menos lineal al disminuir la temperatura en el rango de 296 a 145K. Por debajo de 145K, la tensión disminuye en forma mas o menos asintótica al disminuir la temperatura. El aumento de la tensión de "switching" y de reversibilidad al disminuir la temperatura, puede explicarse considerando que las temperaturas son cercanas a la de transición CO ($T_{CO}=155K$). En consecuencia, el crecimiento de la fase CO disminuye la cantidad de fase FMM, y en consecuencia es necesario aplicar campos eléctricos más grandes para inhibir la fase CO y así favorecer la fase FMM y el EBR.

Para explicar la disminución de la tensión de "switching" al disminuir la temperatura, observemos el gráfico de la figura 4.11.

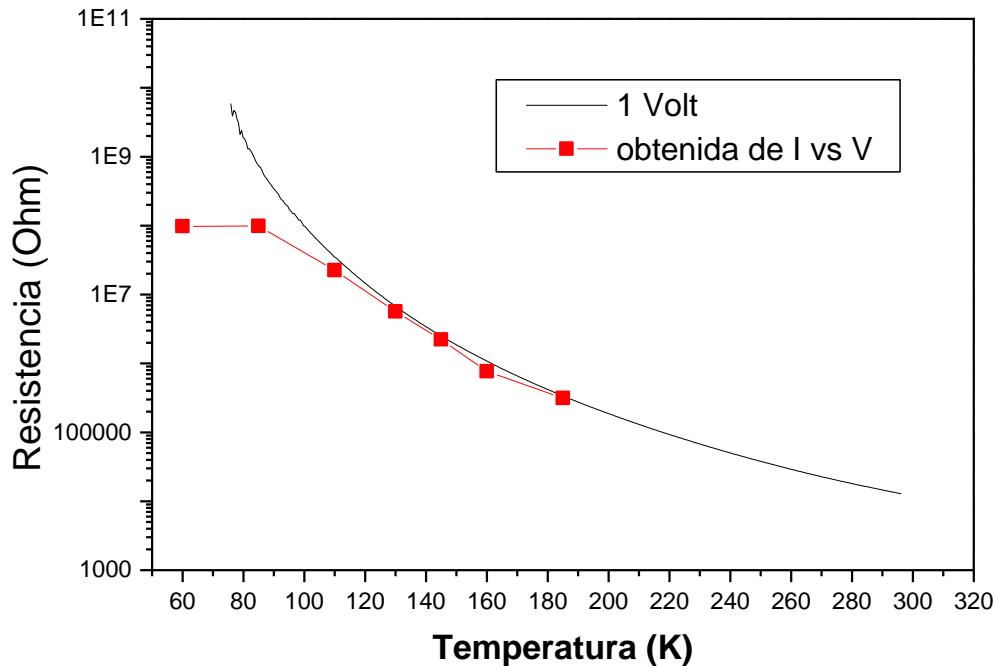


Figura 4.11: Curva de resistencia en función de la temperatura obtenida a partir de las curvas I v.s V (con cuadrados). También se muestra la curva correspondiente a una tensión aplicada de 1V sin mediciones de I v.s V. Ambas curvas se enfriaron a 2 K/min.

En este gráfico se muestran las mediciones de resistencia en función de temperatura con una velocidad de enfriamiento de 2 K/min para una tensión aplicada de 1V (curva sin símbolos) comparada con la curva cuyos valores de resistencia se obtienen de las pendientes (calculadas entre 0 y 1V) de las curvas I vs V a distintas temperaturas (curva con cuadrados). Si la tensión eléctrica aplicada durante las mediciones de I vs V no afectara a la curva de R vs T, las dos curvas de la figura 4.11 deberían coincidir. Por el contrario, esta coincidencia sólo ocurre desde temperatura ambiente hasta $T=130$ K. Por debajo de dicha temperatura, las curvas dejan de coincidir, y la curva de puntos rojos posee valores de resistencia más bajos que los de la

curva de puntos negros. Por tanto esto indica que los campos eléctricos aplicados durante las mediciones de I vs V, a una temperatura fija, afectan los valores de resistencia (provocando su disminución) a temperaturas más bajas. Esto implicaría que la fase CO es inhibida por el campo eléctrico, aumentando por ende la fracción de fase FMM y favoreciendo la existencia de caminos que conecten dichas regiones. Este cambio en la fracción de equilibrio de las fases, no ocurre solamente a la temperatura en la cual el campo eléctrico es aplicado, sino que una vez que el campo eléctrico ha sido sacado, y se disminuye la temperatura, (cambiando el estado termodinámico del sistema) la muestra "recuerda" el cambio de fracción de fases que tuvo lugar al aplicar el campo eléctrico a una temperatura superior. Por tanto, este nuevo estado de equilibrio tendrá una mayor concentración de fase FMM comparada con la del mismo estado a la misma temperatura pero en el que no se hubiera aplicado un campo eléctrico a una temperatura superior. Esto en principio parecería estar en contradicción con los resultados encontrados en la sección 4.2. Allí se obtenía que a una temperatura fija, una vez que el pulso de campo eléctrico había sido quitado, la resistencia después de un tiempo retomaba la curva en la que no se habían aplicado pulsos. Por tanto, no era plausible que el sistema "recordase" por mucho tiempo y menos al cambiar la temperatura, la aplicación del pulso campo eléctrico. Pero es posible considerar que si el pulso de campo eléctrico se aplica justo durante la transición CO en las cercanías T_{CO} , (como ocurre en nuestro caso, en el que la medición de I vs V se efectúa cerca de dicha transición), es posible cambiar el estado de equilibrio del sistema a temperaturas menores que T_{CO} . En ese caso, el campo eléctrico aplicado durante la transición CO, inhibiría la formación de dicha fase y en consecuencia favorecería el crecimiento de la fase FMM incluso a temperaturas menores que T_{CO} . De esta forma estaría resuelta esta aparente contradicción. Así, la disminución de la tensión de "switching" al disminuir la temperatura puede explicarse considerando que la medición de I vs V a una temperatura cercana a T_{CO} , produce un aumento en la fracción de fase FMM a temperaturas por debajo de la transición CO. En consecuencia, una medición subsecuente de I vs V a una temperatura menor, requiere un menor campo eléctrico para el "switching" y el aumento de caminos que comuniquen las regiones FMM vecinas. Por otra parte, es plausible que la fracción de fase FMM alcance un valor de saturación en la que no sea posible seguir disminuyendo la fase CO. Esto puede corresponderse con el hecho de que la tensión de "switching" parezca alcanzar un valor mínimo de saturación al disminuir la temperatura. Las curvas de la figura 4.12 permiten corroborar esta hipótesis.

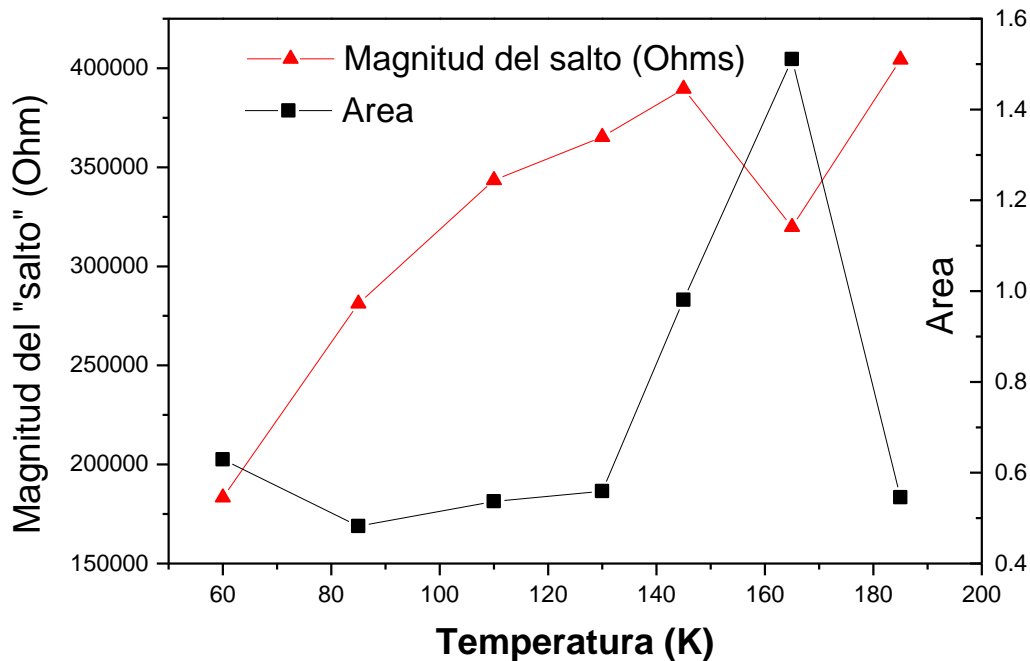


Figura 4.12: Valor de la resistencia de "salto" o "switching" (con triángulos) y área del lazo de histéresis (con cuadrados) en función de la temperatura .

En la figura 4.12 se muestra el área del lazo de histéresis (con cuadrados) y la magnitud del "salto" o "switching" (en Ohms, y con triángulos) en función de la temperatura. Se observa que a temperaturas bajas (por debajo de 145K), se produce una disminución de ambas al disminuir la temperatura. Esto es explicable en términos del aumento de la fase FMM al disminuir la temperatura, como se señaló anteriormente. Es decir, como al disminuir la temperatura existe una mayor proporción de fase FMM, el valor del "salto" en la resistencia es mucho menos notable, de la misma forma en que lo es el área del lazo de histéresis. Es interesante notar que la curva que representa al área disminuya en forma más o menos asintótica al disminuir la temperatura, lo cual podría estar representando que la fase FMM está alcanzando un valor máximo de saturación. Por otra parte, el máximo que acusa el valor del área de histéresis a $T=165\text{K}$ puede explicarse considerando que al encontrarnos en las cercanías de la transición orden de carga, la proporción de fase FMM si bien es menor comparada con los valores a bajas temperaturas, su crecimiento es mucho más perceptible, en consecuencia el "salto" de la resistencia y el área del lazo de histéresis son relativamente grandes. Por otra parte, las curvas I vs V son asimétricas, es decir no tienen exactamente el mismo comportamiento cuando se aplican tensiones negativas y positivas. Si bien cualitativamente son muy

similares, el "salto" o "switching" es menos abrupto cuando se aplican tensiones positivas. Además, la histéresis y la caída de la resistencia aparecen a temperaturas más bajas cuando se aplican tensiones positivas.

4.5 Ajuste de curvas de resistencia en función temperatura con modelos teóricos de transporte en manganitas a temperaturas altas.

Se realizaron ajustes de las curvas de resistencia eléctrica en función de temperatura, en un rango de temperaturas altas (de 298K a 100K), para la muestra de mayor espesor (LCMO3) utilizando dos modelos de conducción en manganitas. Uno de ellos es el transporte eléctrico por pequeños polarones (PP) en el régimen adiabático. El otro modelo utilizado es el de conducción de portadores de carga por "hopping" o salto de un sitio de la red cristalina a otro (salto de rango variable, VRH). Ambos modelos fueron presentados en la sección 1.9 del capítulo 1. Los resultados se muestran a continuación.

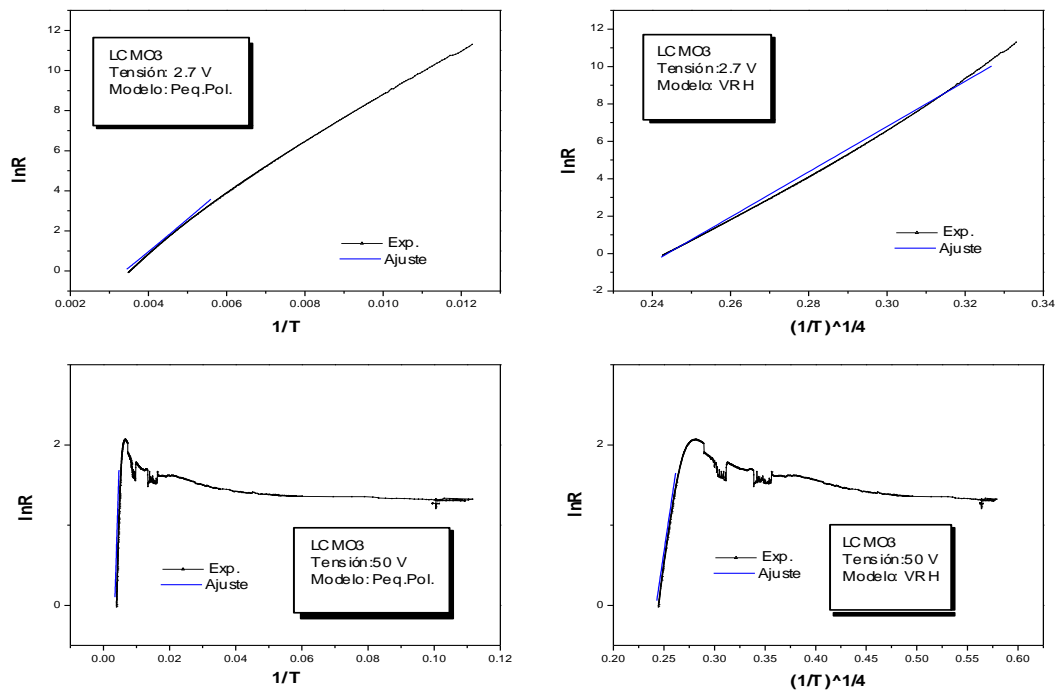


Figura 4.13: Ajuste de las curvas resistencia v.s temperatura para el LCMO3 para tensiones eléctricas de 2.7 y 50 V. Se utilizó el modelo de pequeños polarones y VRH.

	TENSIÓN (VOLTS)	W_p (EV) (PEQ..POLARONES.)	RANGO T (KELVIN)	T_0 (K) (V. R. H)	RANGO T (KELVIN)
LCMO3	2.7	0.1595 ± 4.10^{-4}	298-197	$2.13.10^8 \pm 2.10^6$	298-87
LCMO3	30	0.1515 ± 4.10^{-4}	298-197	$9.62.10^7 \pm 6.10^5$	298-150
LCMO3	50	0.1357 ± 6.10^{-4}	298-213	$5.3.10^7 \pm 6.10^5$	298-213

Tabla 4.1: En esta tabla se muestran para las distintas muestras y tensiones eléctricas aplicadas, el valor de W_p (obtenido del ajuste con pequeños polarones), y el de T_0 (obtenido del ajuste con VRH). También se muestra el rango de temperaturas en el que se realizó el ajuste.

Se observa en general (tabla 4.1), que el ajuste de los datos con VRH puede realizarse en un rango de temperaturas más amplio que con PP. Además la forma cualitativa de la curva de VRH, es más parecida a la curva experimental que con PP. Esto indicaría que el mecanismo de conducción de portadores de carga por "hopping" es posible en estas muestras. El VRH se aplica muy bien en muestras que presentan defectos estructurales, o en muestras policristalinas, donde es posible el "tuneleo" a través de bordes de grano [ref. paper de Ziese]. Este escenario es compatible con nuestra muestra, la cual es policristalina, y presenta efectos relacionados con los bordes de grano, como se mencionó en la sección 4.1. En la tabla 4.1 también se muestran los valores de los parámetros obtenidos en los diversos ajustes. Es notable señalar, que para la muestra de mayor espesor (LCMO3), a medida que se aumenta el campo eléctrico, se produce una disminución de W_p (la energía de activación del polarón) y de T_0 . Esto se observa mejor en la figura 4.14.

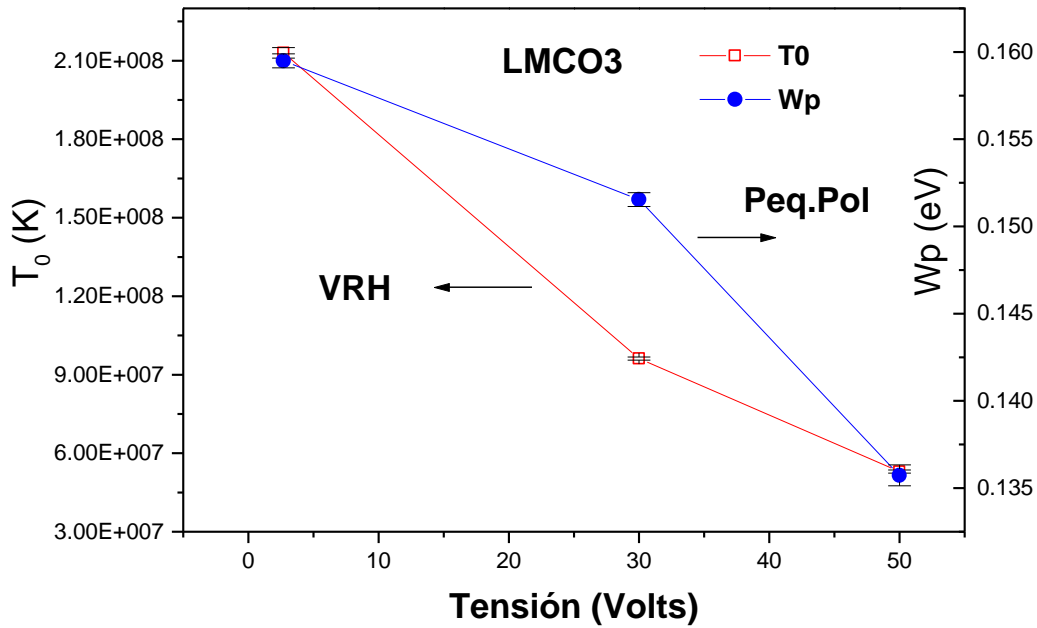


Figura 4.14: Valores de T_0 y W_p en función de la tensión eléctrica aplicada para la muestra LCMO3.

Puesto que W_p está relacionado al radio del polarón a través de la relación $r_p = 2a \cdot t / W_p$, donde a es el parámetro de celda, y t es la integral de transferencia electrónica, la disminución de W_p al aumentar el campo eléctrico externo, implica un aumento del radio del polarón, y en consecuencia, la deslocalización de los portadores de carga, lo cual implica un favorecimiento de la fase FMM. Del mismo modo, T_0 está relacionado con la longitud de localización de carga, ξ , a través de la relación $T_0 = 24 / \pi \cdot K \cdot N(E_F) \cdot \xi^3$, donde K es la constante de Boltzmann y $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi. De manera que una disminución de T_0 al aumentar el campo eléctrico implica un aumento en la longitud de localización de carga, ξ , lo cual indicaría una deslocalización de la carga, y en consecuencia un favorecimiento de la fase FMM. Esto concuerda con el hecho de que un campo eléctrico externo favorece la fase FMM respecto a la CO, incrementando la conducción eléctrica.

