

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Propiedades eléctricas y magnéticas
de dispositivos de manganitas**

Por Lic. Leticia Granja

Director

Dr. Pablo Levy

Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Física

República Argentina

2008

A Silvio

Resumen

El estado de separación de fases en los óxidos de manganeso (manganitas) surge de la competencia entre las fases coexistentes, posibilitando que fuerzas pequeñas sean capaces de desbalancear la relación entre fases físicamente muy disímiles en sistemas químicamente homogéneos. Explotar este estado en dispositivos de películas delgadas es un desafío que ha renovado el interés en las manganitas.

En esta Tesis, las técnicas de crecimiento de películas delgadas epitaxiales y la microfabricación de dispositivos permitieron acceder en forma directa a diferentes aspectos de las propiedades eléctricas y magnéticas de las manganitas con separación de fases. A diferencia de las películas $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ que son ferromagnéticas (FM) metálicas homogéneas, para $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con $0.40 \leq x \leq 0.45$ estas películas presentan un estado de coexistencia de fases (FM-metálica y no FM-aislante) a bajas temperaturas atribuido a las tensiones inducidas por el sustrato de NdGaO_3 (001). Se fabricaron dispositivos con geometría CPP de tricapas, que consistieron en una lámina de $\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ ó $\text{La}_{0.59}\text{Ca}_{0.41}\text{MnO}_3$ crecida entre dos láminas de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$, y dispositivos de composición única ($\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$).

Se discute el rol de la capa intermedia en las tricapas, como consecuencia de su naturaleza intrínsecamente inhomogénea. Se plantea la formación de paredes de dominio FM localizadas en dicha capa, las cuales podrían presentar nanoconstricciones geométricas tanto verticales como laterales. En este contexto se analizan también los resultados obtenidos para los dispositivos de $\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ en los que se explota la combinación de la geometría y la coexistencia de fases en la respuesta magnetorresistiva a bajo campo.

Adicionalmente, se fabricaron dispositivos tipo puente de Kelvin a partir de películas delgadas de manganita/metal para estudiar las propiedades de transporte de la interfaz. Se encontró que las propiedades superficiales de la manganita en la interfaz difieren de las del bulk, discutiéndose la influencia del metal utilizado en la juntura y la correlación con la presencia de vacancias de oxígeno en la manganita de la interfaz.

Palabras claves: manganitas, separación de fases, resistencia de paredes de dominios, nanoconstricciones, interfaz manganita-metal.

Electric and Magnetic Properties in Manganites Devices

Abstract

Phase separated state in manganese oxides (manganites) arises from the competence between the coexistent phases, thus small forces could unbalance the relationship between phases physically very dissimilar in chemically homogenous systems. Exploiting this state in thin films devices is a challenge that has renewed interest in the manganites.

In this Thesis, epitaxial thin films deposition and microfabrication techniques made possible to face in a direct way different features of the electric and magnetic properties of the phase separated manganites. By contrast to the homogenous ferromagnetic (FM) metallic $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ films, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ films with $0.40 \leq x \leq 0.45$ display phase coexistence state (FM-metallic and nonFM-insulating) at low temperature attributed to the strain induced by the NdGaO_3 (001) substrate. Trilayer CPP devices, consisting in a $\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ or $\text{La}_{0.59}\text{Ca}_{0.41}\text{MnO}_3$ layer grown between two $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ layers, and single compound ($\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$) CPP devices were fabricated.

The role of the inhomogeneities at the middle layer is discussed. FM domain walls would form localised at the interlayer, which could be geometrically nanoconstrained both vertically and laterally. In this context, low field magnetoresistance for $\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ devices, exploiting the combination of phase coexistence and geometry, is also analysed.

Kelvin bridge type devices built from manganite/metal thin films were also studied in order to study the interface transport properties. It was found that surface manganites properties at the interface differ from the bulk ones, discussing the influence of the metal used at the junction and the correlation with the presence of oxygen vacancies at the manganite interface.

Keywords: manganites, phase separation, domain wall resistance, nanoconstrictions, manganite-metal interface.

Índice de contenidos

Prólogo	3
Capítulo 1. Introducción general.	
1.1. Características generales de las manganitas.	7
1.2. Estructura cristalina.	8
1.3. Estructura electrónica.	9
1.4. Interacciones de intercambio.	10
1.5. Transiciones metal-aislante y magnetorresistencia colosal.	12
1.6. Características de la corriente polarizada en espín en manganitas ferromagnéticas.	13
1.7. Estados de conducción aislantes y orden de carga.	14
1.8. Coexistencia de fases.	17
Capítulo 2. Técnicas experimentales.	
2.1. Crecimiento de películas epitaxiales por ablación láser.	22
2.2. Microfabricación de dispositivos.	26
2.2.1. Dispositivos de tricapas.	26
2.2.2. Dispositivos tipo puente de Kelvin.	29
2.3. Caracterización estructural y morfológica.	31
2.3.1. Difracción de rayos X.	31
2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica.	32
2.4. Caracterización de propiedades eléctricas y magnéticas.	33
2.4.1. Mediciones de transporte eléctrico.	33
2.4.2. Mediciones de magnetización.	35
Capítulo 3. Separación de fases en películas delgadas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.	
3.1. Motivación.	37
3.2. Evidencias indirectas de separación de fases en películas delgadas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3/\text{NGO}$ con $0.40 \leq x \leq 0.45$	39
3.3. Evidencias directas de separación de fases mediante técnicas de microscopía de barrido por sonda (SPM) en películas delgadas de $\text{LCMO}(40)/\text{NGO}$	42
3.4. Dispositivos CPP de películas delgadas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3/\text{NGO}$	45
3.4.1. Resistencia en función de la temperatura de los dispositivos CPP de películas delgadas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3/\text{NGO}$	46
3.4.2. Efectos magnetorresistivos en los dispositivos CPP de películas delgadas de $\text{LCMO}(40)/\text{NGO}$	47
3.4.3. Discusión sobre los efectos magnetorresistivos en los dispositivos CPP de películas delgadas de $\text{LCMO}(40)/\text{NGO}$	53
Capítulo 4. Separación de fases y resistencia de paredes de dominios en dispositivos de tricapas de manganitas.	
4.1. Motivación.	58
4.2. Detalles experimentales.	61

4.3. Tricapas LCMO(30/40/30).	62
4.3.1. Estudio de la resistencia en función de la temperatura en tricapas de LCMO(30/40/30).	62
4.3.2. Resistencia en función del campo magnético en tricapas de LCMO(30/40/30).	63
4.3.3. Dependencia de la resistencia de las tricapas con el área de los dispositivos. Homogeneidad en la densidad de corriente.	65
4.3.4. Interpretación de los estados alta y baja resistencia en $R(B)$	68
4.4. Tricapas LCMO(30/41/30).	68
4.4.1. Características generales del transporte eléctrico en tricapas de LCMO 30/41/30.	72
4.4.2. Resistencia CIP y magnetización en función del campo magnético en películas de LCMO(30/41/30).	74
4.4.3. Resistencia en función del campo magnético en dispositivos de LCMO(30/41/30).	77
4.5. Discusión sobre la relación entre el estado de coexistencia de fases y la resistencia de paredes de dominios.	78
Capítulo 5. Propiedades de transporte eléctrico de las interfaces manganita/metal.	
5.1. Motivación.	84
5.2. Detalles experimentales.	86
5.3. Interfaz $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{Metal}$	88
5.3.1. Propiedades eléctricas de las interfaces $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{Metal}$ en función de la temperatura.	88
5.3.2. Caracterización corriente-tensión de las interfaces $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{Metal}$	92
5.3.3. Magnetorresistencia de las interfaces $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{Metal}$	103
5.4. Interfaz $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Metal}$	109
5.4.1. Propiedades eléctricas de las interfaces $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Metal}$ en función de la temperatura.	109
5.4.2. Caracterización corriente-tensión de las interfaces $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Metal}$	111
5.5. Memoria resistiva inducida por pulsos eléctricos (efecto EPIRS).	115
5.6. Discusión general sobre las propiedades de transporte eléctrico de las interfaces manganita/metal.	119
Capítulo 6. Conclusiones generales.	123
Apéndice A. Magnetorresistencia.	128
A.1. Magnetorresistencia ordinaria.	128
A.2. Magnetorresistencia de anisotropía (AMR).	128
A.3. Magnetorresistencia gigante (GMR).	129
A.4. Magnetorresistencia túnel (TMR).	130
A.5. Magnetorresistencia de paredes de dominios magnéticos (DWMR).	131
A.6. Otras contribuciones a la magnetorresistencia en las manganitas: MR intergranular y AMR.	132
Publicaciones.	135
Agradecimientos.	136

Prólogo

Los óxidos de manganeso de valencia mixta (manganitas) se comenzaron a estudiar alrededor de 1950. El fenómeno de magnetorresistencia colosal promovió que las manganitas tuvieran un importante resurgimiento desde mediados de la década de los '90, con la explosión de los dispositivos magnetorresistivos generada por el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante. El interés en las manganitas persiste actualmente por dos razones principales, el estado ferromagnético metálico (FMM) es atractivo para la electrónica de espín (espintrónica) porque la polarización de espín es cercana al 100%^{1,2} superando ampliamente el valor de ~ 40% obtenido en los metales magnéticos comunes,³ y en la composición adecuada presenta el complejo fenómeno de separación de fases eléctricas y magnéticas que se da en un amplio rango de longitudes de escala.^{4,5}

La interacción entre las estructuras magnéticas, eléctricas y cristalinas dan lugar a un abanico de estados eléctricos y magnéticos dependiendo de la composición, como es el caso de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. El estado de coexistencia de fases se origina en la competencia entre estos estados que son energéticamente comparables entre sí, pero exhibiendo propiedades físicas muy diferentes. Por ejemplo una fase FMM puede coexistir con fases eléctricamente aislantes (que en muchos casos suelen ser antiferromagnéticas) en la escala submicrométrica. El aspecto más motivante de la coexistencia de fases consiste en la posibilidad de actuar mediante diferentes estímulos para promover o modificar este estado.⁶

Las películas epitaxiales tienen la capacidad de revelar propiedades físicas básicas ya que los efectos extrínsecos tales como los bordes de granos son minimizados. En particular las tensiones estructurales inducidas por el sustrato influyen fuertemente en las propiedades

eléctricas y magnéticas de las películas delgadas epitaxiales favoreciendo en algunos casos la separación de fases.⁷ Explotar el estado de coexistencia de fases en dispositivos de películas delgadas es un desafío que ha renovado el interés en las manganitas.

El trabajo expuesto en esta Tesis surgió en el marco de la colaboración del Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas, donde yo realicé mi trabajo de doctorado, y el Grupo de Dispositivos de Materiales de la Universidad de Cambridge. Ambos grupos tienen amplia experiencia en el área de las manganitas con separación de fases. Nuestro grupo se ha centrado en estudiar e interpretar distintos aspectos de este estado, enfocándose en explorar los parámetros de control sobre la relación de fases, como por ejemplo el tamaño de grano en muestras policristalinas, el campo magnético, etc.^{8,9} El Grupo de Dispositivos de Materiales es reconocido por evidenciar e interpretar las características mesoscópicas de la coexistencia de fases.^{10,11} Además este grupo cuenta con la capacidad de crecer películas delgadas epitaxiales de alta calidad cristalina y fabricar dispositivos a partir de ellas.^{12,13}

En general, la implementación de dispositivos de películas delgadas monocristalinas no sólo inspira potenciales aplicaciones sino también constituye una herramienta para encarar distintas problemáticas de la física básica en forma más directa. En particular en esta Tesis se utilizaron técnicas de microfabricación de dispositivos para poder acceder a distintas propiedades de interés en las manganitas a escala submicrométrica. El estudio se concentró en explorar las funcionalidades de las nanoestructuras magnéticas que se desarrollan dentro de la película monocristalina pero intrínsecamente inhomogénea, y adicionalmente en la caracterización de los mecanismos de transporte en la interfaz óxido/metal.

En el Capítulo 1 se describen las características generales de los óxidos de manganeso, temáticamente enmarcado en los fenómenos relacionados con este trabajo (un resumen de los distintos fenómenos magnetorresistivos y algunos aspectos adicionales de la magnetorresistencia en manganitas se da en el Apéndice A). En el Capítulo 2 se describen las técnicas experimentales de fabricación de las muestras, que involucran el crecimiento de películas delgadas y la microfabricación de dispositivos, y las distintas técnicas de caracterización de sus propiedades eléctricas y magnéticas. En los Capítulos 3, 4 y 5 se describen los principales resultados obtenidos en el transcurso de este trabajo.

En el Capítulo 3 se presentan las características generales del estado de coexistencia de fases que exhiben las películas delgadas epitaxiales de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ con $0.40 \leq x \leq 0.45$,

como consecuencia de las tensiones estructurales inducidas por el sustrato de $NdGaO_3$. En particular se exponen los resultados de transporte eléctrico en función de la temperatura y el campo magnético para dispositivos fabricados a partir de películas de $La_{0.60}Ca_{0.40}MnO_3$. La geometría utilizada, que permitía aplicar la corriente perpendicular al plano de la película (usualmente conocida como CPP), combinada con el fenómeno de separación de fases produjo resultados inesperados para dispositivos CPP de composición única.

En el Capítulo 4 se describen los resultados de magnetización y transporte eléctrico obtenidos en películas y dispositivos CPP de tricapas $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Estas tricapas consistían en una lámina de $0.40 \leq x \leq 0.41$ crecida entre dos láminas FMM de $x = 0.30$. Se discute especialmente el rol de la capa intermedia, que como consecuencia de su naturaleza intrínsecamente inhomogénea, debilitaría el acople magnético entre las dos láminas de $x = 0.30$. Se sugiere además que la formación caminos percolativos FMM en la lámina con separación de fases promovería la conducción de corriente polarizada en espín y la formación de paredes de dominios ferromagnéticos.¹⁴

En el Capítulo 5 se expone un estudio de las propiedades de transporte eléctrico de la interfaz manganita/metal, en la juntas de $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ y $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ con Au, Ag y Ti. Se encontró que las propiedades superficiales de la manganita en la interfaz difieren de las del bulk, discutiéndose la influencia del metal utilizado en la junta y la correlación con la presencia de vacancias de oxígeno en la manganita de la interfaz.¹⁵ Estos resultados complementaron la descripción del comportamiento del transporte eléctrico de los dispositivos de los Capítulos 3 y 4, ya que se pudo discriminar a partir de ellos las contribuciones de las resistencias de contactos.

Finalmente en el Capítulo 6 se resumen y analizan en conjunto los resultados expuestos en los Capítulos 3, 4 y 5, presentando las conclusiones generales del trabajo.

Referencias

-
- ¹ Park, J.-H. et al. *Nature* **392**, 794-796 (1998).
 - ² Bowen, M. et al. *Applied Physics Letters* **82**, 233-235 (2003).
 - ³ Meservy, R. & Tedrow, P. M. *Physics Reports* **238**, 173-243 (1994).
 - ⁴ Dagotto, E. *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (Springer, 2002).
 - ⁵ Mathur, N. D. & Littlewood, P. B. *Solid State Communications* **119**, 271-280 (2001).
 - ⁶ C. Israel, M. J. Calderón y N. D. Mathur, *Materials Today* **10**, 24 (2007).
 - ⁷ D. Sánchez, L. E. Hueso, L. Granja, P. Levy y N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142509 (2006).

-
- ⁸ P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, G. Polla, Phys. Rev. Lett. **89**, 137001 (2002).
- ⁹ P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leiva, H. Lanza, L. Ghivelder y R. S. Freitas, Phys. Rev. B **62**, 6437 (2000).
- ¹⁰ Mathur, N. D., and P. B. Littlewood, Solid State Commun. **119**, 271 (2001).
- ¹¹ J. C. Loudon, N. D. Mathur y P. A. Midgley, Nature **420**, 797 (2002).
- ¹² N. D. Mathur, G. Burnell, S. P. Isaac, T. J. Jackson, B. -S. Teo, J. L. MacManus-Driscoll, L. F. Cohen, J. E. Evetts y M. G. Blamire, Nature (London) **387**, 266 (1997).
- ¹³ M. -H Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd y M. G. Blamire, Phys. Rev. B **61**, R14905 (2000).
- ¹⁴ C. Israel, L. Granja, T.M. Chuang, L.E. Hueso, D. Sánchez, J.L. Prieto, P. Levy, A. de Lozanne y N.D. Mathur, trabajo enviado.
- ¹⁵ L. Granja, L. E. Hueso, M. H. Quintero, P. Levy and N. D. Mathur, Physica B **398**, 235 (2007).

Capítulo 1

Introducción general

En este capítulo se describen las características generales de los óxidos de manganeso de valencia mixta. Se discute especialmente la naturaleza intrínsecamente inhomogénea que presentan estos compuestos y la fuerte interrelación entre las tensiones estructurales y el estado de coexistencia de fases, cuyas consecuencias motivaron gran parte del trabajo expuesto a lo largo de esta tesis.

1.1. Características generales de las manganitas.

Los óxidos de manganeso (manganitas) fueron estudiados por primera vez a mediados del siglo XX, conociéndose desde entonces la sensibilidad de las propiedades eléctricas al estado magnético del sistema^{1,2} (propiedad denominada como magnetorresistencia) y los distintos estados físicos presentes en estos compuestos.³ Su resurgimiento en los años noventa fue motivado por varias razones. El descubrimiento de la magnetorresistencia gigante (GMR) en multicapas metálicas en 1988⁴ y su rápida aplicación en cabezas lectoras de discos rígidos, hizo que tomaran gran relevancia los estudios sobre diferentes sistemas que presentaban magnetorresistencia MR (ver apéndice A). Estos avances fueron acompañados por el crecimiento de la infraestructura en los laboratorios que permitió por ejemplo la fabricación de películas delgadas de óxidos complejos de alta calidad, disponibilidad de imanes

superconductores para la generación de campos magnéticos altos, y el advenimiento de nuevas técnicas para medir propiedades electrónicas y magnéticas locales que resultaron de gran utilidad en el área (como las distintas microscopías de barrido por sonda).

La fórmula química general de estos óxidos de valencia mixta es $Re_{1-x}^{3+}Ae_x^{2+}Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+}O_3$, donde *Re* es una tierra rara (La, Pr, etc.) y *Ae* un alcalino térreo (Ca, Sr, etc.). El ión de *Mn* es el responsable de las propiedades magnéticas y de transporte eléctrico. Entonces la consecuencia directa de la variación en la composición relativa de *Re* y *Ae* es la modificación de las propiedades físicas del óxido mediante la alteración del estado de valencia del ión de *Mn*.

1.2. Estructura cristalina.

Estructuralmente las manganitas pertenecen a la familia de las perovskitas. En la estructura pseudo-cúbica (ABO_3) de las perovskitas (ver figura 1.1(a)), el ión de *Mn* ocupa el sitio *B* en el centro de los octaedros de *O*. Estos octaedros de MnO_6 comparten las esquinas

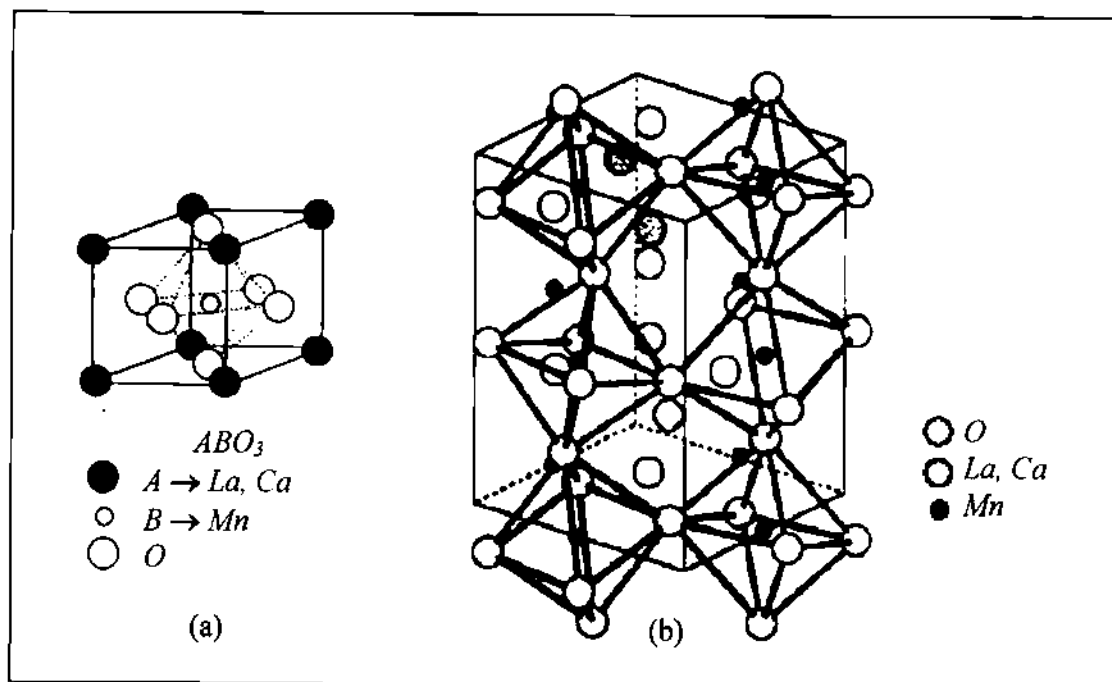


Figura 1.1. (a) Estructura cúbica de la perovskita ABO_3 . (b) Estructura ortorrómbica de la manganita $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, con (La, Ca) en el sitio A y Mn en el sitio B.

para formar la red tridimensional. En las manganitas, los iones de Re / Ae ocupan el sitio A intersticial en el centro del cubo formado por los octaedros. El tamaño de los iones del sitio A modifica la estructura cúbica, provocando distorsiones de los octaedros y llevando a una disminución de las simetrías cristalinas. Por ejemplo en el caso del sistema $La_xCa_{1-x}MnO_3$, la simetría es ortorrómbica como se puede ver en la figura 1.1(b).

En las perovskitas las características electrónicas y magnéticas fundamentales vienen dadas por la superposición de los orbitales $3d$ del Mn y $2p$ del O . Entonces la aparición de distorsiones estructurales afectará directamente las propiedades físicas del sistema. La estructura no sólo se puede modificar en forma intrínseca, variando el tamaño del ión del sitio A , sino también externamente como sucede en las películas delgadas epitaxiales. Las propiedades del compuesto depositado pueden ser dramáticamente alteradas por las tensiones mecánicas inducidas por el sustrato sobre la estructura cristalina.⁵ Este hecho hace de la elección del sustrato un elemento clave en la fabricación de películas delgadas monocristalinas epitaxiales, como se discutirá en el capítulo siguiente. La sensibilidad a las tensiones estructurales es tal que es posible modificar transitoriamente las propiedades de una muestra simplemente aplicando presión hidrostática, aún en muestras policristalinas.⁶

1.3. Estructura electrónica.

Para el ión de Mn aislado, existen cinco estados de orbitales degenerados disponibles para los electrones $3d$ (figura 1.2(a)). En el cristal, los cinco orbitales d son separados por el campo cristalino cúbico en tres orbitales t_{2g} y dos orbitales e_g como se puede ver en la figura 1.2(b). Cuando la simetría cristalina es menor que cúbica, la deformación de los octaedros se refleja en la ruptura de la degeneración de los niveles t_{2g} y e_g . El acoplamiento de *Hund* no permite la doble ocupación de los orbitales y los electrones deberán ubicarse uno en cada orbital con los espines paralelos. Mientras que los iones Mn^{4+} preservan un entorno octaédrico cúbico, la presencia de un electrón en el nivel e_g produce una deformación que se puede ver como una elongación o compresión axial del octaedro MnO_6 . Este efecto no es independiente de un sitio Mn^{3+} a otro, conociéndose como distorsión *Jahn-Teller cooperativa* (J-T), y lleva a un desdoblamiento de niveles de los orbitales e_g , ayudando a disminuir la simetría cúbica de los orbitales $3d$ hacia la ortorrómbica (figura 1.2(c)).

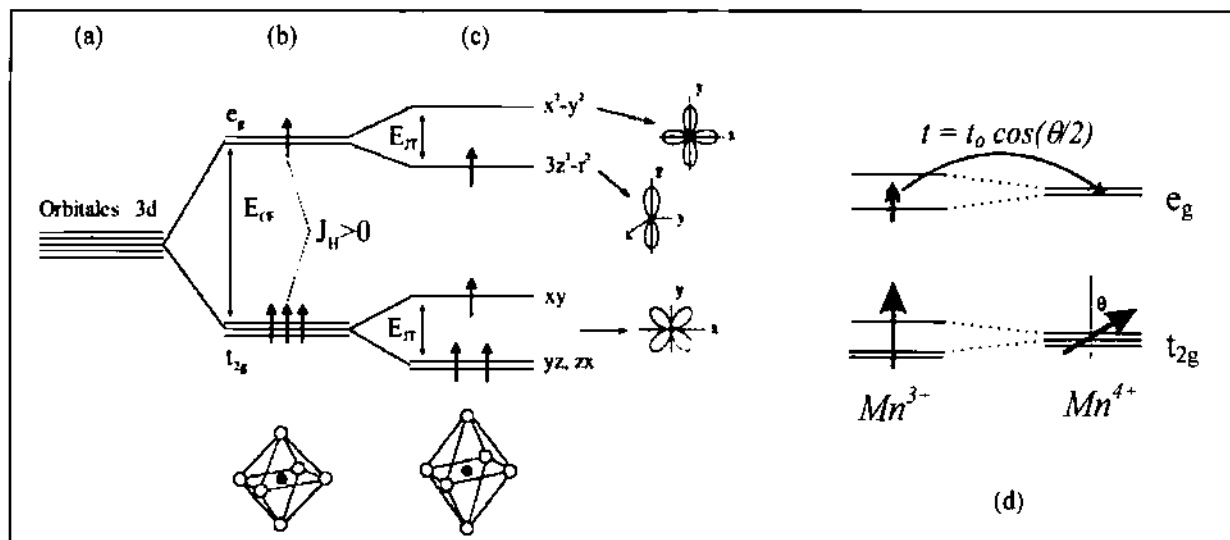


Figura 1.2. (a), (b) y (c) Niveles de energía y orbitales d del Mn . (a) Mn aislado. (b) Desdoblamiento de los orbitales t_{2g} y e_g por el campo cristalino (E_{CF}). La simetría es cúbica como en el caso del Mn^{4+} . (c) Desdoblamiento J-T de los niveles t_{2g} y e_g por la presencia de un electrón en el nivel e_g y la distorsión de los octaedros como en el Mn^{3+} . (d) Esquema de la interacción de doble intercambio (t) entre el electrón en el nivel e_g del Mn^{3+} y el Mn^{4+} , representado también el ángulo θ entre el espín de Mn^{3+} y Mn^{4+} , del cual depende dicha interacción. (Modificado de la referencia [36])

En las manganitas el nivel e_g del Mn está fuertemente hibridizado con el nivel $2p$ de los oxígenos. En los compuestos de valencia mixta, la incorporación de iones divalentes en el sitio A es acompañada de la presencia de Mn^{4+} y por lo tanto, de vacancias de electrones o huecos en los orbitales e_g del cristal. Esto permite a los electrones e_g ser itinerantes, jugando el rol de electrones de conducción y creando especies Mn^{4+} móviles (acompañados de las correspondientes distorsiones) en los sitios del Mn . Por otro lado, los electrones t_{2g} , que están menos hibridizados con los estados $2p$ y estabilizados por el desdoblamiento del campo cristalino, se mantienen siempre localizados por efecto de la correlación fuerte contribuyendo al espín ($S = 3/2$) del ión de Mn .

1.4. Interacciones de intercambio.

Las propiedades magnéticas de las manganitas están gobernadas por interacciones de intercambio entre los espines del ión de Mn . Estas interacciones son relativamente grandes entre los espines de dos mangnesos separados por un oxígeno, y están controladas por la superposición entre los orbitales d de los mangnesos y p del O . Las interacciones entre iones

de igual valencia son de *superintercambio* y dependen de la configuración orbital. Generalmente las interacciones $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ son antiferromagnéticas (AF) mientras que las interacciones $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ pueden ser tanto AF como ferromagnéticas (FM).⁷

En el caso de las uniones $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$, los iones de manganeso pueden intercambiar su valencia por un salto del electrón e_g del Mn^{3+} al orbital e_g vacío del Mn^{4+} via los orbitales p del oxígeno. Este tipo de mecanismo se denomina de *doble intercambio* (DE), donde la palabra *doble* proviene de la degeneración de las configuraciones $Mn^{4+}-O-Mn^{3+}$ y $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$, y asegura un tipo de interacción FM fuerte.⁸ La probabilidad de transferencia del electrón e_g entre un Mn^{3+} y un Mn^{4+} es $t = t_0 \cos(\theta/2)$, siendo θ el ángulo entre los espines de Mn^{3+} y Mn^{4+} (tratados como objetos puramente clásicos), como se esquematiza en la figura 1.2 (d). La interacción se maximiza en $\theta = 0$ que corresponde al estado con los dos espines paralelos. La competencia entre el FM de doble intercambio y el AF de superintercambio es

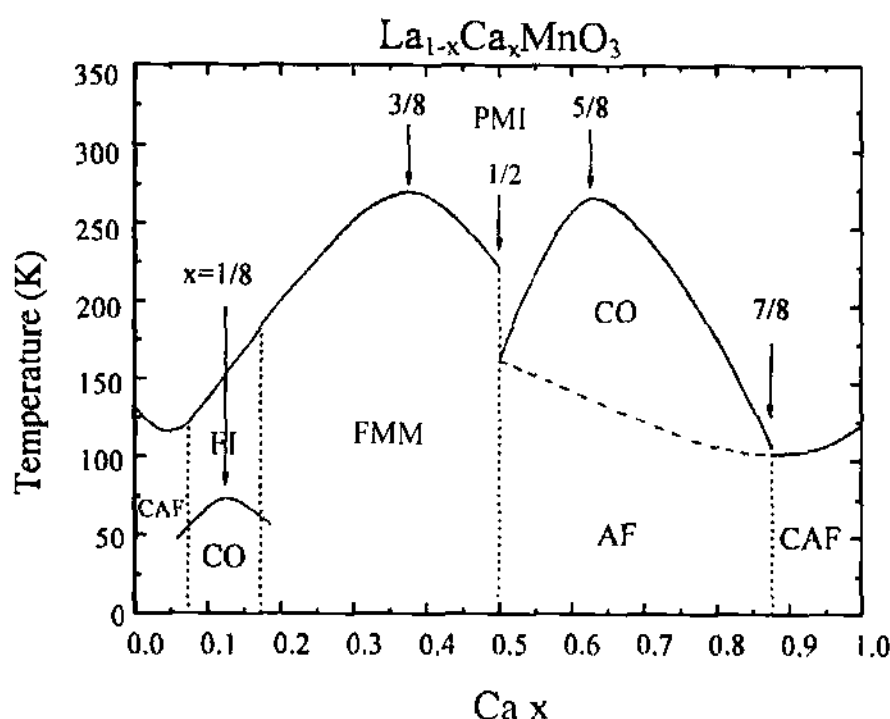


Figura 1.3. Diagrama de fases de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Se muestran las distintas fases que aparecen al ir reemplazando el La por Ca. Se resaltan con flechas ciertas composiciones con características particulares. El compuesto es paramagnético y aislante (PMI) a temperatura ambiente para todo x . Para $x < 0.17$, al enfriar el compuesto se ordena AF, o F para luego volverse CO, pero sigue siendo aislante ya que no existen suficientes Mn^{4+} para favorecer el DE. Al seguir dopando con huecos, el compuesto presenta un cambio de comportamiento en la conducción al disminuir T , con una transición $PMI \rightarrow FMM$ en T_c para $0.17 < x < 0.5$. Para $0.5 < x < 0.875$ el compuesto pasa por varios estados distintos al ser enfriado: $PMI \rightarrow CO \rightarrow AF$, sin variar su comportamiento altamente aislante. En el rango $0.875 < x < 1$ el compuesto pasa de PMI a AF con CO (CAF). Hay que notar en particular la composición $x = 0.5$, que presenta dos transiciones $PMI \rightarrow FMM \rightarrow CAF$ en $T_c \sim 220$ K y $T_N \sim 150$ K. El hecho de estar en la frontera entre fases tan distintas condiciona su tendencia hacia un estado intrínsecamente inhógeno a bajas temperaturas. (Modificado de la referencia [9])

uno de los componentes más importantes en el origen del complejo diagrama de fases magnéticas de las manganitas en función del dopaje del sitio *A*. Como ejemplo de ello, en la figura 1.3 se muestra las distintas fases emergentes en función del contenido de Ca en $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. La introducción de Ca^{2+} es acompañado de iones de Mn^{4+} que resulta equivalente a dopar con huecos.⁹

1.5. Transiciones metal-aislante y magnetorresistencia colosal.

En el rango de dopaje donde prevalece el DE (optimizado en $x \sim 1/3$), el estado fundamental es FM metálico (también denominado FMM). Cuando la temperatura (*T*) es mayor que la temperatura de transición FM (T_C), la configuración de espines está desordenada

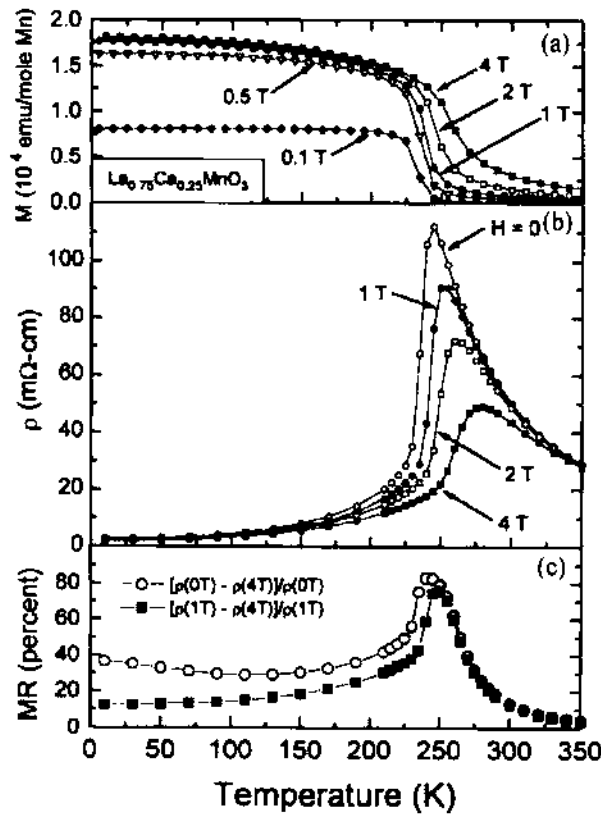


Figura 1.4. (a) Magnetización *M*, (b) resistividad, y (c) porcentaje de magnetorresistencia MR en función de la temperatura de una muestra policristalina de $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$, medidas con diferentes campos magnéticos aplicados. Se puede ver que la transición de un estado PM a FM en *M* (a) es acompañada de una transición aislante-metal en ρ (b) y un máximo en MR (c) aproximadamente en $T \approx T_C \approx T_{MI}$. (Modificado de la referencia [10])

dinámicamente reduciéndose en promedio el t efectivo. Esto provocaría un aumento de la resistividad (ρ) con la temperatura para $T > T_C$, desarrollando un estado paramagnético y aislante (PMI). Al disminuir la temperatura el estado FMM es estabilizado mediante la alineación espontánea de los espines de los manganesos que permite una deslocalización de los electrones e_g . Esto lleva a un cambio de régimen del estado de conducción, y la resistencia disminuye al disminuir la temperatura, desarrollándose una transición metal-aislante en $T_{MI} \sim T_C$. Por lo tanto, los espines deberían ser fácilmente alineables al aplicar un campo magnético externo (B), maximizando la probabilidad de DE y generando la aparición de magnetorresistencia (MR) negativa en $T \leq T_C$. Esta magnetorresistencia es usualmente definida como $MR = [R(B) - R(0)] / R(0)$. Ya que la susceptibilidad magnética diverge a esa temperatura, el máximo efecto de B se obtendrá en $T \sim T_C$. Como ejemplo de los efectos del mecanismo de DE sobre las propiedades de transporte, en la Figura 1.4 se muestra la magnetización, la resistividad y la magnetorresistencia en función de la temperatura para el compuesto $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$.¹⁰

Sin embargo, para entender la magnetorresistencia colosal (CMR) característica de las manganitas el escenario simplificado del doble intercambio no es suficiente. Hay que tener en cuenta también otros factores importantes, como por ejemplo la interacción entre el electrón y la red cristalina (entre las que se encuentra la J-T), la interacción de superintercambio AF entre los espines t_{2g} locales, las interacciones de repulsión Coulombiana entre los electrones e_g , etc. Estas interacciones compiten ocasionalmente con el DE, produciendo complejas fases electrónicas que puede generar una respuesta enorme al campo magnético. $MR \sim 10\%$ ¹² fue reportada en $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ al inducirse una transición de un estado aislante a un estado metálico.¹¹

1.6. Características de la corriente polarizada en espín en manganitas ferromagnéticas.

En los metales ferromagnéticos 3d como el Fe o Ni, ambas bandas de espines (*up* ($\uparrow$) y *down* ($\downarrow$)) están ocupadas, como se esquematiza en la figura 1.5 (a), y entonces ambos tipos de portadores (mayoritarios y minoritarios) contribuyen a la conducción. En el caso de las manganitas la banda superior está ~ 1 eV más arriba y vacía, teniendo un comportamiento

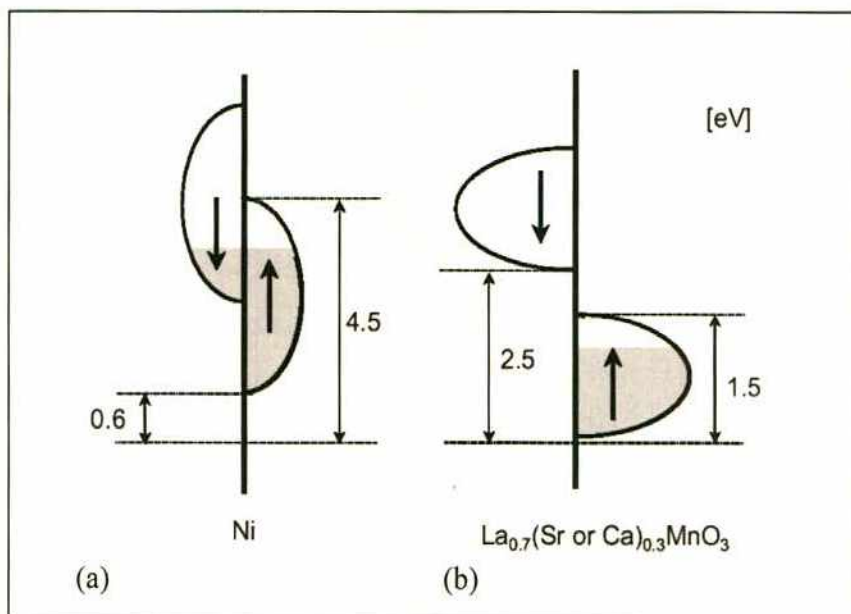


Figura 1.5 Densidad electrónica de estados a $T = 0$ del Ni (a) y de la manganita *half-metallic* $La_{0.7}Ae_{0.3}MnO_3$, dopada con $x = 0.3$ de Ca o Sr en el sitio del La. Se puede ver que mientras que para el Ni ambos estados de espín ($\uparrow$ y $\downarrow$) están parcialmente ocupados, para la manganita sólo uno de ellos ($\uparrow$) está parcialmente lleno mientras que el otro estado ($\downarrow$) está vacío ya que es energéticamente menos favorable debido al acoplamiento de Hund. (Modificado de la referencia [15])

medio-metálico (o *half-metallic*) donde el espín de los electrones de conducción es de una única especie (figura 1.5 (a)). Como consecuencia de ello, se espera que la corriente en las manganitas FMM sea completamente polarizada en espín. En los metales la polarización en espín de la corriente no supera el 40 %¹² mientras que en $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ se ha medido ~ 100 %, ¹³ confirmando la hipótesis anterior.^{14,15} Este hecho postula a las manganitas *half-metallic* como potencialmente interesantes en aplicaciones de espintrónica,¹⁶ y ha motivado la exploración de muy diversos dispositivos utilizando manganitas FMM.¹⁷

1.7. Estados de conducción aislantes y orden de carga.

Además de las manganitas FMM discutidas anteriormente, otros estados de conducción y magnéticos son posibles dependiendo de las interacciones dominantes. Por ejemplo, fases altamente aislantes surgen al usar iones de menor tamaño en el sitio A. Este es el caso del Pr en $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, cuyo diagrama de fases en función del contenido de Ca se muestra en la figura 1.6.¹⁸ En algunas ocasiones, estos estados aislantes son consecuencia de

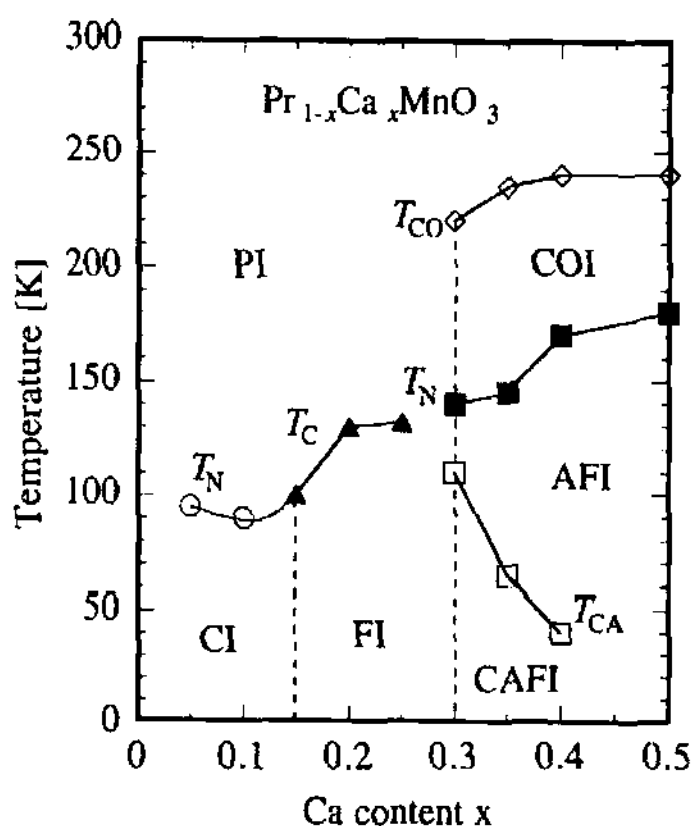


Figura 1.6 Diagrama de fases de $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Donde se pueden ver las distintas fases, todas ellas aislantes, que aparecen en función del contenido de Ca al disminuir T . (Extraído de la referencia [18])

la aparición de un estado de orden de orbitales, originado por la distorsión J-T, que se puede combinar también con la aparición de un estado de orden de carga (CO).⁹ A diferencia del orden FM, que está asociado a la deslocalización de la carga, estos estados aislantes suelen estar acompañados por un orden AF o PM.

En particular la existencia de un estado CO de largo alcance es aún hoy un tema controversial. La descripción tradicional para el estado CO fue sugerida por primera vez por Wollan and Koehler, inferida a partir de la estructura magnética en $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.¹⁹ Esta estructura, que fue observada también en otras composiciones de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, podía ser descripta como dos subredes magnéticas intercaladas entre sí en forma coherente, cuyo orden AF parecía ligado al ordenamiento coherente de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . Estas observaciones sumadas al comportamiento fuertemente aislante de estos compuestos a bajas temperaturas, llevaron a Goodenough a proponer en 1955 que estas subredes magnéticas resultaban del ordenamiento de carga de los iones de Mn .²⁰ Es decir, bajo ciertas condiciones químicas y de

temperatura, especialmente cuando los cationes Mn^{3+} y Mn^{4+} están presentes en iguales cantidades, estos cationes se podrían ordenar coherentemente sobre distancias largas para formar una red con ordenamiento de carga. En estos compuestos la distorsión J-T asociada con los Mn^{3+} también resulta en un ordenamiento orbital, y los espines de los manganesos se ordenan AF.²¹ (Figura 1.7) Las primeras evidencias directas del estado CO en $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ fueron provistas recién a finales de los noventa, mediante difracción de neutrones,²² rayos X²³ y electrones ($x = 0.67$).²⁴

La evidencia de la presencia de una super-red es clara en el rango de los experimentos de difracción, pero la fuente subyacente de la modulación de la carga sigue siendo discutida. La descripción dada en el parrafo anterior fue fuertemente sustentada en su momento por la evidencia de la obtención de un patrón de franjas o “*stripes*” por microscopía de transmisión de electrones (TEM).²⁴ Pero la interpretación de esos resultados puede ser bastante controversial porque el haz del TEM interactúa fuertemente con la muestra causando *scattering* múltiple y ni siquiera las imágenes de campo oscuro pueden terminar de dar una idea suficientemente confiable.²⁵ Es decir que ni las herramientas más sofisticadas son capaces de probar la existencia del estado CO con la precisión requerida para obtener una interpretación no ambigua. Por otro lado un escenario de *ondas de densidad de carga* se plantea hoy como una descripción alternativa más realista.¹⁷

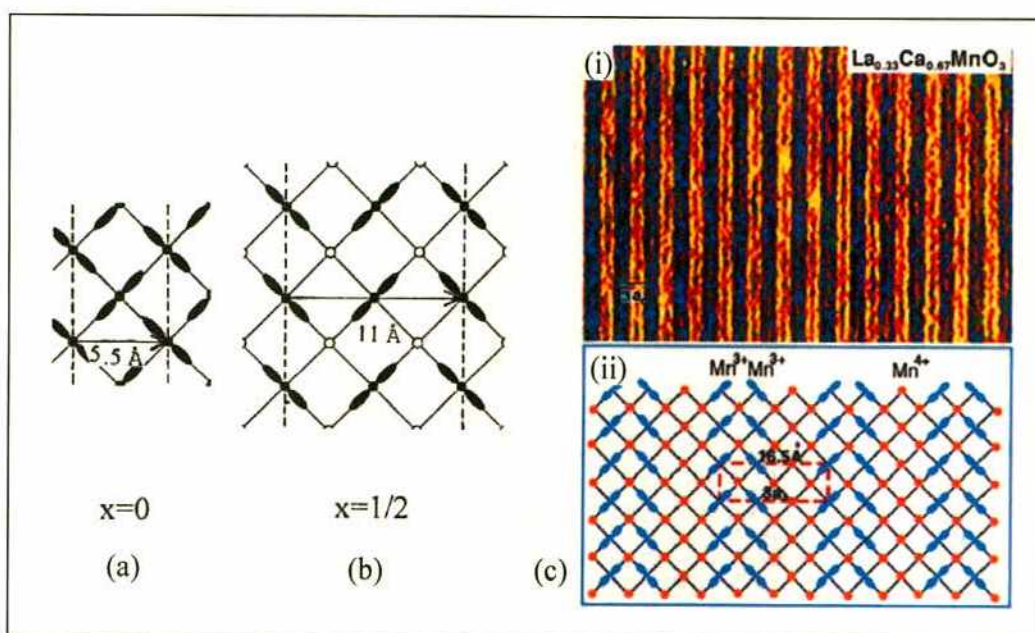


Figura 1.7. Orden de carga (CO) y orden de orbitales (OO) en $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. En (a) y (b) se esquematizan las configuraciones propuestas para $x = 0$ que sólo presenta OO y $x = 0.5$ (OO y CO) respectivamente. (Extraído parcialmente de la referencia [9]). En (c-i) se muestra la imagen obtenida por TEM de alta resolución de la modulación de franjas o *stripes* para $x = 0.67$, que consiste en un arreglo regular Mn^{3+}/Mn^{4+} resultando en un orden AF, CO y OO que se esquematiza en (c-ii). (Extraído de la referencia [24]).

1.8. Coexistencia de fases.

En los últimos años se han encontrado numerosas evidencias de que la competencia entre las distintas interacciones en las manganitas lleva en muchos casos a la presencia de separación de fases. Compuestos químicamente homogéneos, manifiestan la coexistencia de dos o más fases físicamente bien distintas (FMM, COI, PMI, etc.) en general en longitudes de escala submicrométricas. Este estado no depende siquiera de la morfología de la muestra, ya que la coexistencia se da tanto en monocristales, películas epitaxiales y policristales. La distribución espacial de la coexistencia de fases FMM y COI fue visualizado por primera vez por TEM²⁶ en el compuesto $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$ (en la figura 1.8 se reproducen parcialmente

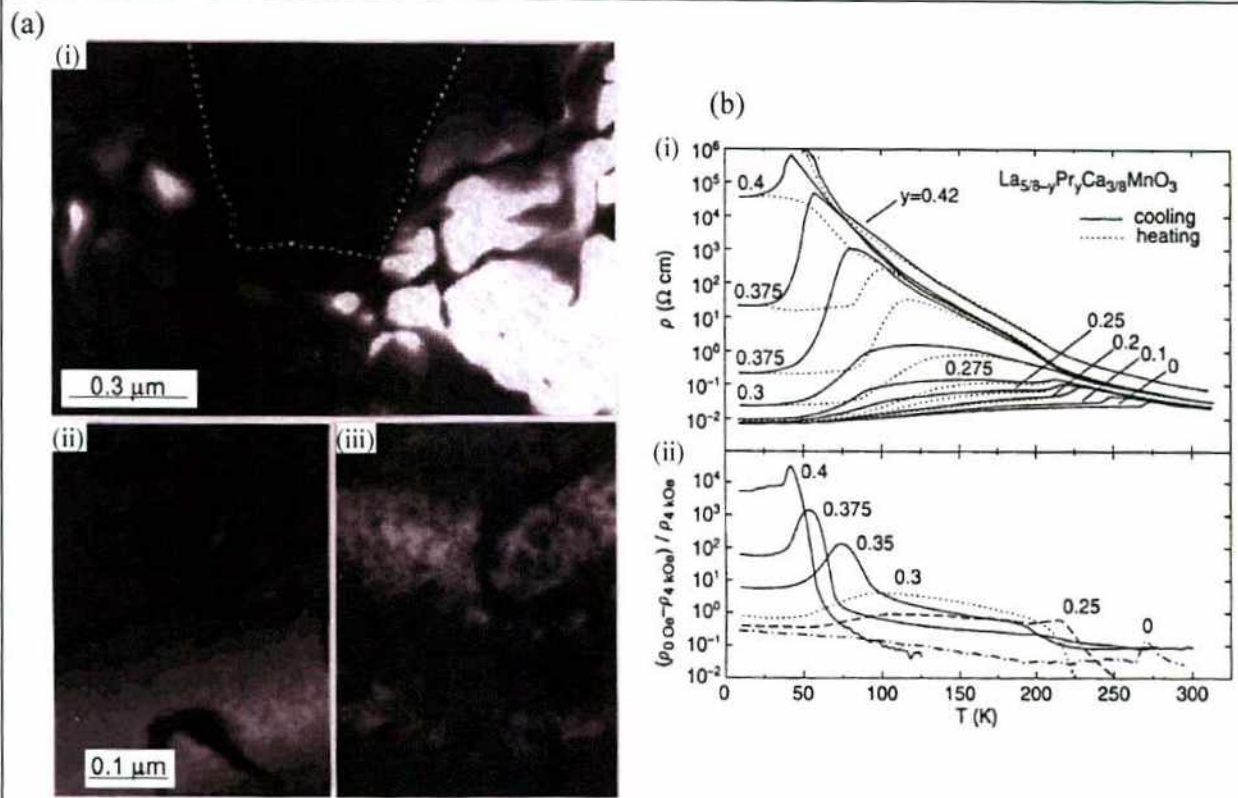


Figura 1.8. Coexistencia de fases en $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$. (a) Imágenes de TEM obtenidas por campo oscuro, mostrando la coexistencia de dominios CO (regiones claras) y de carga desordenada (regiones oscuras) para $y = 0.375$ a 20 K (i), $y = 0.4$ a 17 K, y 120 K (ii) y (iii). Las zonas oscuras (resaltadas en algunos casos con línea punteada) se suponen de carga desordenada y por lo tanto FMM. (b) Efecto del incremento de y sobre la resistividad (ρ) y MR en función de T . Las consecuencias más sobresalientes de la separación de fases son: (i) T_{MI} decrece, y $\rho(T)$ se vuelve más resistiva y fuertemente histerética con y ; (ii) $MR(T)$ se incrementa con y , evidenciando la influencia de la separación de fases sobre la CMR. Extraído de la referencia [26].

estos resultados). Estas fases aparecen al disminuir la temperatura lo suficiente como para obtener estructuras ordenadas (generalmente bastante por debajo de ambiente) y desaparecen al volver a la fase PMI. También han sido visualizadas por microscopía túnel (STM)^{27,28}, como se ejemplifica en la figura 1.9(a) para $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ a temperaturas cercanas a la transición de fase.²⁹

Una de los atractivos del estado de coexistencia de fases es la posibilidad de ser modificado mediante diferentes estímulos externos, como la aplicación de campo magnético,^{29,30} eléctrico o radiación electromagnética.³¹ En todos los casos la consecuencia directa es una modificación de la relación de fases, que se manifiesta macroscópicamente en la conductividad y las propiedades magnéticas de la muestra.^{26,30} Estas variaciones de la relación de fases persisten al retirar el estímulo dando lugar a efectos de memoria.³² Evidentemente la separación de fases influye fuertemente sobre la CMR, pero no es formalmente requerida para la presencia de la misma. Una respuesta magnetorresistiva de estas magnitudes aparece al interconvertir dos fases muy diferentes separadas por una transición de primer orden cerca de la cuál es esperable un estado de separación de fases. Sin embargo, en principio la CMR podría aparecer también en sistemas homogéneos.¹⁷

También es posible afectar la coexistencia de fases actuando directamente sobre la estructura cristalina ya que las tensiones sobre la estructura modifican la competencia entre las interacciones. Por ejemplo mediante la sustitución química, como es el caso de la sustitución parcial en el sitio *A* del *La* por un ión de menor radio como el *Pr* en $La_{5/8-y}Pr_yCa_{3/8}MnO_3$,²⁶ se pueden modificar localmente las distorsiones de la red y promover la coexistencia de fases FMM y CO cuya relación depende fuertemente de *y*.²⁶ Otro ejemplo es el compuesto $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$. En el diagrama de fases de la figura 1.3 se puede ver que esta composición se encuentra en la frontera entre dos fases bien distintas a temperaturas bajas. El compuesto $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ es FMM para $x < 0.5$ y CO para $x > 0.5$. En muestras policristalinas, la competencia entre estas fases para $x = 0.5$ hace que el estado fundamental dependa fuertemente del tamaño de grano. Este efecto es atribuible al desorden electrónico y magnético localizado en las regiones intergranulares.³³ En la sección 1.2 se mencionó el efecto de la estructura cristalina del sustrato sobre las películas delgadas epitaxiales. Es de esperar entonces que las tensiones mecánicas ejercidas por el sustrato influyan sobre el estado de coexistencia de fases, como se comprobó en $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ para $0.40 \leq x \leq 0.45$ ³⁴ (este caso será expuesto especialmente en el capítulo 3).

A pesar de la gran cantidad de evidencia experimental acumulada, no se ha alcanzado aún una comprensión teórica completa del problema de la coexistencia de fases. Los modelos a escala microscópica más difundidos³⁵ involucran desorden químico mediante la mezcla de compuestos FMM y aislantes (generalmente AF y CO), como es el caso de $(La_{1-y}Pr_y)_{1-x}Ca_xMnO_3$. Estos modelos sugieren que el estado fundamental intrínsecamente inhomogéneo tiene principalmente dos orígenes fenomenológicos: la separación de fases electrónica (o modulación de la densidad electrónica) que lleva a una segregación de fases a escala nanométrica, y la separación de fases inducida por desorden químico, que puede alcanzar escalas micrométricas. Es decir que estos modelos no representan una descripción unificada de la características multiescala de esta coexistencia de fases.

Otro forma de encarar el problema es desde el punto de vista termodinámico. En las manganitas las energías libres de sistemas físicamente muy disímiles pueden ser muy parecidas entre sí. Esto establece una competencia entre las distintas fases para ser la fase termodinámicamente estable. N. D. mathur y P. B. Littlewood³⁶ propusieron utilizar la teoría de Landau teniendo en cuenta los distintos parámetros de orden acoplados que están involucrados. Algunos de estos parámetros son la magnetización (M), el orden de carga y, cumpliendo un rol clave en el modelo, la tensión estructural. Ellos sugirieron que las fluctuaciones de los parámetros de orden pueden generar la aparición y coexistencia de fases termodinámicas con distintas texturas electrónicas y magnéticas a escala mesoscópica, incluso en sistemas aparentemente homogéneos. Por ejemplo, la competencia entre el estado FMM y CO podría aparecer cuando el estado fundamental es el FMM, si se impone una pared de dominio magnético. Mientras que la magnetización decae en la pared, no debería esperarse que varíe en forma apreciable la estructura electrónica. Esto podría favorecer al estado CO frente al FMM en el centro de la pared, como se ejemplifica en la figura 1.9(b). La nucleación de una fase CO localizada podría explicar la alta resistencia medida en paredes de dominio FM de películas delgadas de manganitas FMM.^{37,36}

El rol de las tensiones estructurales en la coexistencia de fases fue discutido posteriormente por K. H. Ahn *et al.*,³⁸ quienes propusieron un modelo en el que incluyeron explícitamente los grados de libertad de la red, junto con los efectos del acoplamiento electrón-red. Para ello propusieron en el modelo que las regiones distorsionadas son aislantes y las no distorsionadas son metálicas, relajando el sistema frente a diferentes condiciones de contorno. El uso de un único mecanismo para obtener coexistencia tanto a escala nanométrica

como micrométrica y la posibilidad de considerar estímulos externos distingue a este modelo de los anteriores.³⁵ Esta descripción pone en evidencia una vez más la fuerte interrelación entre las tensiones estructurales y la coexistencia de fases.

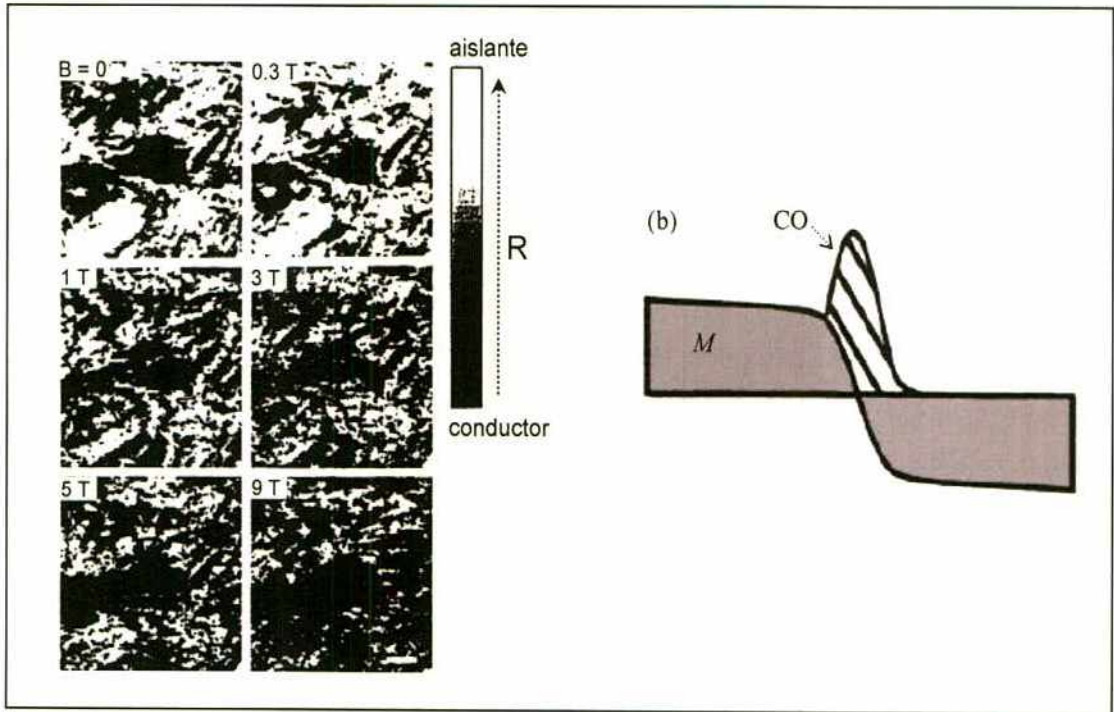


Figura 1.9.(a) Imágenes por STM de una película delgada de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ con $x \approx 0.25$ medidas a temperaturas apenas menores que T_C . El tamaño de cada imagen es de $61 \times 61 \mu m^2$. En cada una de ellas se puede ver una distribución inhomogénea de la conductividad, identificándose claramente las regiones más aislantes (blanco) y más conductoras (negro). De un imagen a la siguiente se puede ver como crece la fase más conductora sobre la aislante, al ir incrementando el campo magnético desde $B = 0$ hasta 9 T. (Extraído de la referencia [29]) (b) En una manganita FMM la fase FMM y la CO son energéticamente muy similares pero el estado fundamental es FMM. Sin embargo, en determinadas situaciones como es la presencia de una pared de dominio magnético, los parámetros de orden CO (rayas) y la magnetización M (gris) podrían comportarse como se describe esquemáticamente en la figura. Esto podría promover la aparición de una fase CO localizada en el centro la pared. (Extraído de la referencia [36])

Referencias

- ¹ G. H. Jonker, y J. H. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).
- ² J. H. Van Santen y G. H. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
- ³ E. O. Wollan, y W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- ⁴ M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich y J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- ⁵ H. S. Wang, E. Wertz, Y. F. Hu, Q. Li, and D. G. Schlom, *J. Appl. Phys.* **87**, 7409 (2000).
- ⁶ J. J. Neumeier, M. F. Hundley, J. D. Thompson, R. H. Heffner, *Phys. Rev. B* **52**, R7006 (1995).
- ⁷ J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- ⁸ C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).

- ⁹ S. -W. Cheong, y H. Y. Hwang, In: Y. Tokura, (Ed.), *Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides, Monographs in Condensed Matter Science*. Gordon & Breach, London (1999).
- ¹⁰ P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao y S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- ¹¹ A. Anane, J.-P. Renard, L. Reversat, C. Dupas, P. Veillet, M. Viret, L. Pinsard y A. Revcolevschi *Phys. Rev. B* **59**, 77 (1999).
- ¹² R. Meservey y P. M. Tedrow, *Physics Reports* **238**, 173-243 (1994).
- ¹³ J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh and T. Venkatesan. *Nature* **392**, 794-796 (1998).
- ¹⁴ A. M. Haghir-Gosnet y J. P. Renard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 127 (2003).
- ¹⁵ M-H Jo, Tesis de Doctorado, Universidad de Cambridge (2001).
- ¹⁶ S. A. Wolf, *Science* **294**, 1488 (2001).
- ¹⁷ C. Israel, M. J. Calderón y N. D. Mathur, *Materials Today* **10**, 24 (2007).
- ¹⁸ Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo y Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1996).
- ¹⁹ E. O. Wollan y W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- ²⁰ J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
- ²¹ Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon and Breach (2000).
- ²² C. H. Chen y S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996).
- ²³ P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio y S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **55**, 3015 (1997).
- ²⁴ S. Mori, C. H. Chen y S.-W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998).
- ²⁵ J. C. Loudon, S. Cox, A. J. Williams, J. P. Attfield, P. B. Littlewood, P. A. Midgley, N. D. Mathur, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 097202 (2005).
- ²⁶ M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- ²⁷ C. Renner, G. Aeppli, B. -G. Kim, Y.-A. Soh, S.-W. Cheong, *Nature* **416**, 518 (2002).
- ²⁸ T. Becker, C. Streng, Y. Luo, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon y K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 237203 (2002).
- ²⁹ M. Fäth, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts y J. A. Mydosh, *Science* **285**, 1540 (1999).
- ³⁰ P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002).
- ³¹ D. Casa, B. Keimer, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, H. U. Habermeier y F. S. Razavi, *Phys. Rev. B* **64**, 100404 (2001).
- ³² P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R. S. Freitas and L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* **65**, 140401(R), (2002).
- ³³ P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leiva, H. Lanza, L. Ghivelder y R. S. Freitas, *Phys. Rev. B* **62**, 6437 (2000).
- ³⁴ D. Sánchez, L. E. Hueso, L. Granja, P. Levy y N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142509 (2006).
- ³⁵ E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1-153 (2001).
- ³⁶ Mathur, N. D., and P. B. Littlewood, *Solid State Commun.* **119**, 271 (2001).
- ³⁷ N. D. Mathur, P. B. Littlewood, N. K. Todd, S. P. Isaac, B. -S. Teo, D. -J. Kang, E. J. Tarte, Z. H. Barber, J. E. Evetts and M. G. Blamire, *J. Appl. Phys.* **86**, 6287 (1999).
- ³⁸ K. H. Ahn, T. Lookman y A. R. Bishop, *Nature* **428**, 401 (2004).

Capítulo 2

Técnicas experimentales

En este capítulo se describen las técnicas utilizadas para el crecimiento de las películas de óxidos de manganeso y la microfabricación de los dispositivos. También se describe la caracterización morfológica y estructural, y las técnicas involucradas en el estudio de las propiedades eléctricas y magnéticas de los mismos.

2.1. Crecimiento de películas epitaxiales por ablación láser.

El crecimiento de las películas delgadas y la posterior fabricación de dispositivos a partir de ellas, y la correspondiente caracterización estructural y morfológica, fueron llevados a cabo durante mis sucesivas estancias en el Grupo de Dispositivos Magnéticos (DMG) del Departamento de Materiales de la Universidad de Cambridge.

Las películas de óxido de manganeso utilizadas en este trabajo fueron crecidas por ablación láser (PLD). El método consiste en un láser excímero (Kr-F) pulsado, cuya longitud de onda es 248 nm, que al ser enfocado sobre un blanco produce un plasma en forma de pluma del material ablacionado (característico de PLD) que se deposita sobre el sustrato. En la figura 2.1 se puede ver un esquema del sistema utilizado.

A diferencia de otros métodos, para PLD el blanco que se utiliza debe ser de la misma composición estequiométrica que la película que se quiere depositar. Esto permite una gran versatilidad en la complejidad de la composición de las películas que se obtienen. En contraposición con la simplicidad del sistema experimental, el principio físico de la técnica de PLD es bastante compleja. En la la formación de la pluma, la transferencia de las especies ablacionadas al sustrato y la nucleación de las mismas sobre su superficie están involucradas tanto la interacción láser-blanco como también distintos procesos químicos y termodinámicos.¹

La posterior fabricación de dispositivos requirió depositar por PLD no sólo óxidos de manganeso sino también metales. Para depositar los óxidos de manganeso se utilizaron blancos de pastillas policristalinas de las composiciones requeridas, obtenidas comercialmente (Praixar). En el caso de los metales, se contaba con blancos de los distintos elementos que se utilizaron (Au, Ag y Ti). El sistema estaba preparado para contener hasta seis blancos. Mediante un motor de paso cada uno de los blancos rotaba durante la exposición (permitiendo una utilización más efeciente del blanco). Era posible además intercambiar los blancos sin

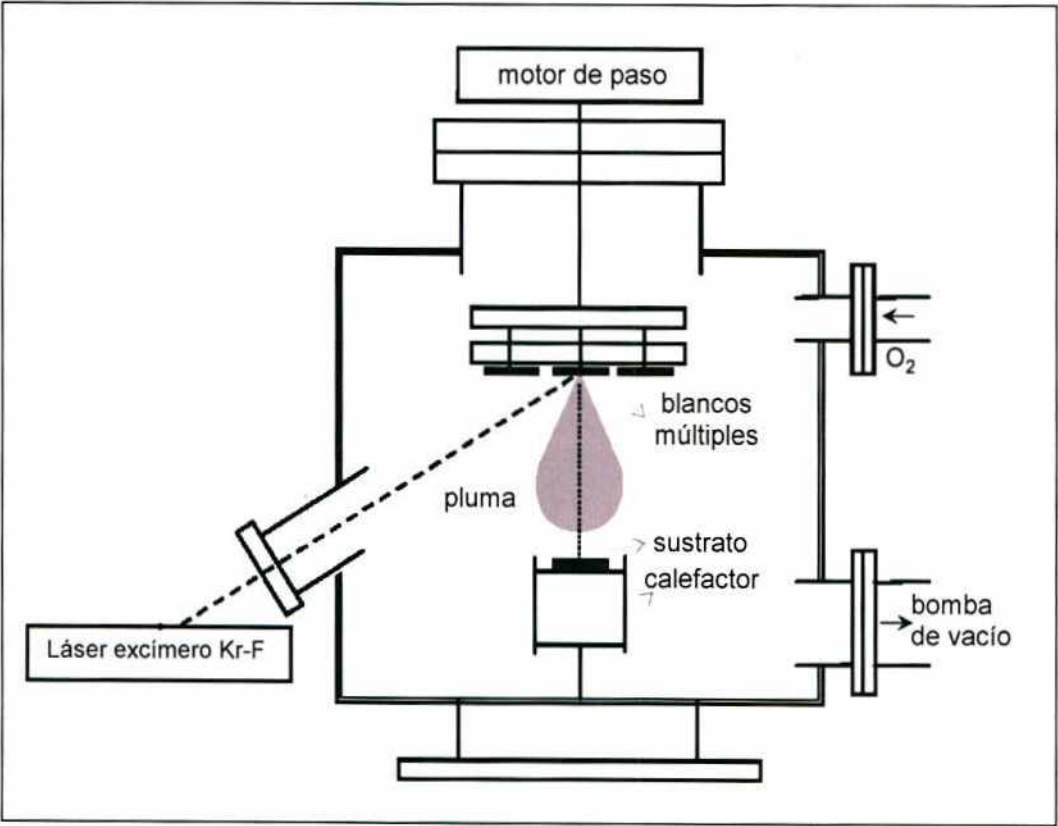


Figura 2.1. Esquema del sistema utilizado para depositar películas por el método de ablación láser. (Modificado de la referencia [1])

abrir la cámara, hecho que resultó fundamental para el crecimiento de multicapas.

El sustrato se colocaba sobre un calefactor que permitía fijar su temperatura según los requerimientos de la deposición y realizar tratamientos térmicos (*t.t.*) tanto antes como después de la misma. La distancia entre el blanco y el sustrato, que estaba condicionada fuertemente por la pluma del plasma, fue en todos los casos de 6.5 cm. La experiencia del grupo de Dispositivos de Materiales en el crecimiento de películas de manganitas fue muy valioso para este trabajo, dado que el conjunto de parámetros que optimizaba la calidad en el crecimiento epitaxial de películas de manganitas ya había sido explorado previamente por ellos.

Si las películas eran depositadas con la finalidad de fabricar dispositivos para mediciones de transporte eléctrico, se depositaba *in-situ* algún metal sobre la última capa de óxido. De esta forma se evitaba la exposición de la manganita al ambiente y se optimizaban

MATERIAL	PROCESO	TEMPERATURA DEL SUSTRATO	ATMOSFERA	LÁSER		DURACIÓN
				FRECUENCIA	FLUENCIA	
Manganitas	<i>t.t.</i> previo	~ 800 °C	Vacío ~3×10 ⁻⁵ Pa	-----	-----	60 min
	irradiación	~ 800 °C	O ₂ 15 Pa	1 Hz	2.5 J/cm ²	Determinado por la velocidad de crecimiento y el espesor requerido
	<i>t.t.</i> posterior	~ 800 °C	O ₂ ~ 50 kPa	-----	-----	60 min
	enfriamiento	hasta temperatura ambiente	O ₂ ~ 50 kPa	-----	-----	60 min
Metal	irradiación	temperatura ambiente	Vacío ~ 10 ⁻⁴ Pa	5 Hz	2.5 J/cm ²	Determinado por la velocidad de crecimiento y el espesor requerido

Tabla 2.1. Descripción de las distintas etapas involucradas en el proceso de generación de películas por el método de ablación láser (PLD), incluyendo los detalles de las condiciones de irradiación y los tratamientos térmicos (*t.t.*) para la manganita y el metal depositado *in-situ*.

los contactos eléctricos. Cuando los metales depositados eran propensos a oxidarse, como es el caso de Ag y Ti, se les depositó también *in-situ* una lámina de Au sobre ellos con el fin de no exponerlos al ambiente. Los distintos procesos y condiciones involucradas en el crecimiento de las películas de manganita y de metal se detallan en la Tabla 2.1.

La obtención de películas epitaxiales está determinado no sólo por las condiciones de crecimiento sino también por el sustrato utilizado. Este último debe ser escogido tal que su estructura cristalina sea lo más parecida posible a la del material a depositar (al menos en el plano de la película). Esto favorece que el crecimiento se desarrolle “copiando” la estructura cristalina del sustrato, con un *crecimiento lámina a lámina*. Como consecuencia de ello, la diferencia en los parámetros de la estructuras cristalinas (Δa conocido como *lattice-mismatch*), tanto entre el material a depositar y el sustrato como entre los distintos compuestos que se alternen en las multicapas, produce tensiones mecánicas que favorecen los defectos y las deformaciones locales del cristal en las interfases. En la Tabla 2.2 se presentan los parámetros de red y Δa para el sustrato elegido, NdGaO₃ (NGO), y los diferentes compuestos depositados durante este trabajo.^{2,3} Se puede ver que Δa es particularmente chico para los compuestos de la familia de La_{1-x}Ca_xMnO₃ ($0.30 \leq x \leq 0.41$). Por otro lado, el proceso de nucleación de las especies sobre la superficie del sustrato es particularmente importante para el *crecimiento lámina a lámina*, mediante el cual se asegura la cristalinidad de la película y la suavidad a escala atómica de las interfases.

COMPUESTO	PARAMETROS DE RED	LATTICE-MISMATCH (Δa)
NdGaO ₃ (001) [1]	$a = b = 3.864 \sim 3.867 \text{ \AA}, c = 3.858 \text{ \AA}$	-----
La _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃ [1]	$a = b = c = 3.865 \text{ \AA}$	~ 0.05 %
La _{0.60} Ca _{0.40} MnO ₃ [2]	$a = b = c = 3.855 \text{ \AA}$	~ 0.31 %
La _{0.59} Ca _{0.41} MnO ₃ [2]	$a = b = c = 3.855 \text{ \AA}$	~ 0.31 %
La _{0.67} Sr _{0.33} MnO ₃ [3]	$a = b = c = 3.88 \text{ \AA}$	~ 0.34 %
Pr _{0.67} Ca _{0.33} MnO ₃ [3]	$a = b = c = 3.83 \text{ \AA}$	~ 0.96 %

Tabla 2.2. Parámetros de red del NdGaO₃ (001) y de los diferentes óxidos de manganeso crecidos por PLD sobre este sustrato. Estos parámetros están expresados considerando la estructura pseudo-cúbica $a = b = c$, con a y b en el plano de la película. La calidad cristalina en el crecimiento epitaxial depende de la diferencia entre la estructura del NGO (a_{NGO}) y la de la manganita ($a_{\text{película}}$), definida como $\Delta a = 100(a_{\text{NGO}} - a_{\text{película}}) / a_{\text{NGO}}$.

2.2. Microfabricación de dispositivos.

Enmarcados en las dos temáticas que se desarrollaron en el transcurso de este trabajo, se fabricaron dispositivos con dos geometrías distintas. En ambos casos, la obtención del dispositivo implicaba la aplicación, en sucesivas etapas, de diferentes técnicas de crecimiento y remoción de materiales. El material se removió mediante la exposición al ataque con iones de Ar. Los metales para realizar los contactos se depositaron por *sputtering*, y la aislación eléctrica entre diferentes partes del dispositivo se realizó depositando óxido de Si (silica) por medio de un plasma de radio-frecuencia (RF). Los diferentes procesos involucrados para definir las distintas partes del dispositivo eran precedidos por fotolitografía UV de contacto.

En las secciones siguientes se describen las distintas etapas de la fabricación de las dos geometrías utilizadas.

2.2.1. Dispositivos de tricapas.

En los dispositivos de películas de tricapas se utilizó la geometría convencional utilizada en junturas túnel. Mediante este tipo de dispositivos se puede medir transporte eléctrico aplicando la corriente perpendicular al plano (configuración CPP) de la película, y controlar el área de la juntura. El diseño utilizado permitía tener 75 dispositivos con áreas desde $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ hasta $19 \times 19 \mu\text{m}^2$ en una misma película. En la figura 2.2 se describen los distintos pasos de fabricación. En algunos casos se fabricaron dispositivos con películas de una única composición con el fin de estudiar sólo el efecto de la geometría en las propiedades de transporte. En la Tabla 2.3 se resumen las características de las muestras fabricadas de esta forma, cuyas propiedades serán analizadas en los capítulos 3 y 4. En las figuras 2.3 y 2.4 se muestran fotos de las muestras en distintas etapas de fabricación.

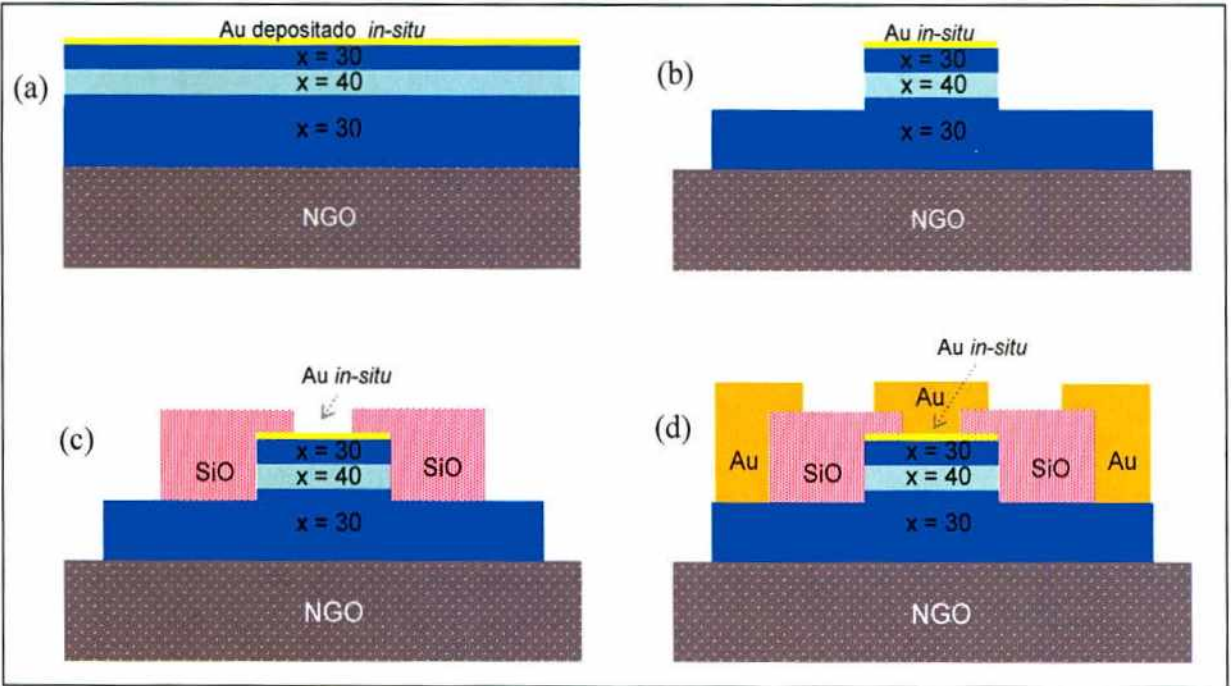


Figura 2.2. Descripción de las etapas del proceso de fabricación de un dispositivo de tricapas de manganita. (a) Esquema de una tricapa típica, en este caso se ejemplifica una película de LCMO(30/40/30)/NGO con Au depositado *in-situ*. (b) En un primer paso de litografía se definen las pistas de LCMO(30) que serán tendrán la función de electrodo inferior. En un segundo paso se definen las mesetas conteniendo la lámina intermedia (LCMO(40)) y la lámina de LCMO(30) que será el electrodo superior. En ambos pasos se cubre con fotoresina el material que se quiere conservar, y se remueve el material que queda expuesto atacándolo con iones de Ar. (c) Se cubren con fotoresina los extremos de las pistas de LCMO(30) y la superficie de las mesetas, y se deposita óxido de Si (silica) sobre la muestra. Luego se remueve la fotoresina (conjuntamente con la silica depositada sobre ella) con acetona. Este proceso (conocido como *lift-off*) es especialmente crítico en la superficie de las mesetas. (d) Finalmente se produce la metalización para la pista de los contactos, mediante *sputtering* de Au. La silica aísla eléctricamente el electrodo superior del inferior.

Película de manganita	Denominación	Espesor (nm)	Características
$La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3 / La_{0.60}Ca_{0.40}MnO_3 / La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$	LCMO(30/40/30)	50 / 20 / 20	<i>Au in-situ</i>
$La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3 / La_{0.59}Ca_{0.41}MnO_3 / La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$	LCMO(30/41/30)	50 / 40 / 20	
$La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3 / La_{0.59}Ca_{0.41}MnO_3 / La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$	LCMO(30/41/30)	50 / 20 / 20	
$La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3 / La_{0.59}Ca_{0.41}MnO_3 / La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$	LCMO(30/41/30)	50 / 10 / 20	
$La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$	LCMO(30)	80	<i>Ag in-situ</i>
$La_{0.60}Ca_{0.40}MnO_3$	LCMO(40)		

Tabla 2.3. Resumen de las muestras fabricadas con la geometría de las tricapas.

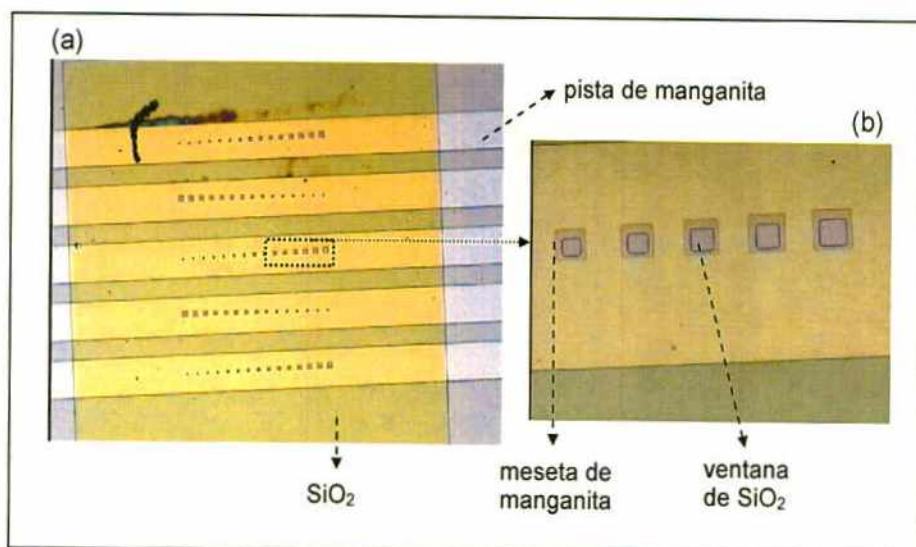


Figura 2.3. Foto de la vista parcial de la muestra después de depositar la silica (SiO_2) y realizar el lift-off, dejando expuestas las superficies de las mesetas de manganita. (a) Se pueden ver las 5 pistas de manganita con 15 mesetas cuyas áreas son de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ a $19 \times 19 \mu\text{m}^2$. (b) Ampliación de una región con las mesetas de mayor área.

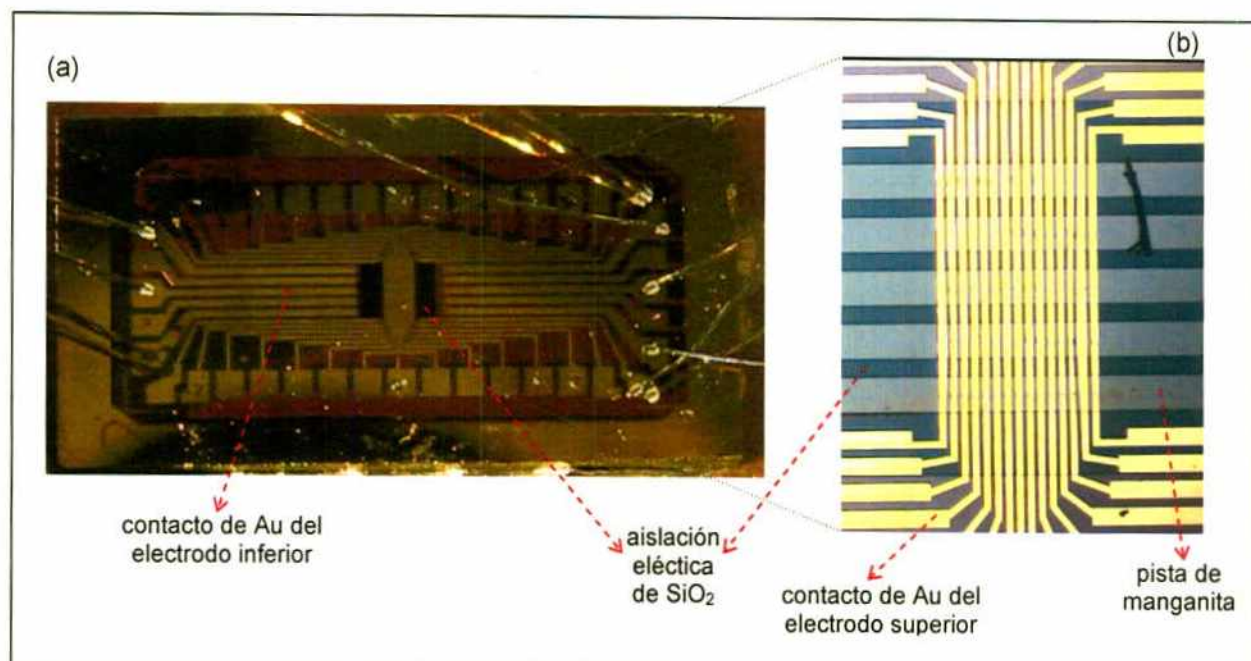


Figura 2.4. (a) Foto de la vista de la muestra de dispositivos tipo tricapas terminada (incluso se pueden notar algunas soldaduras) (b) Ampliación de la región central donde se encuentran los dispositivos. Están identificadas las pistas de Au para contactar los electrodos y la aislación de silica.

2.2.2. Dispositivos tipo puente de Kelvin.

Con el fin de estudiar las propiedades de las juntas óxido-metal se fabricaron dispositivos tipo *puente de Kelvin*. Ésta geometría es usualmente utilizada para estudiar resistencias de contactos.^{4,5} Sólo se diferencia de la utilizada para las tricapas en que la corriente eléctrica circula en una única dirección en el plano de la película, pero la corriente a través de la junta circula en configuración CPP. El diseño utilizado permitía sólo 10 dispositivos (dos de cada tamaño) por película, cuyas áreas eran: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $12 \times 12 \mu\text{m}^2$, $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ y $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Lamentablemente, las dificultades en la alineación de las sucesivas máscaras durante la fabricación no permitieron en ningún caso obtener con éxito la junta de menor área. En la figura 2.5 se describen los distintos pasos de fabricación de estos dispositivos. En la Tabla 2.4 se resumen las características de las muestras fabricadas de esta forma, cuyas propiedades serán analizadas en el capítulo 5.

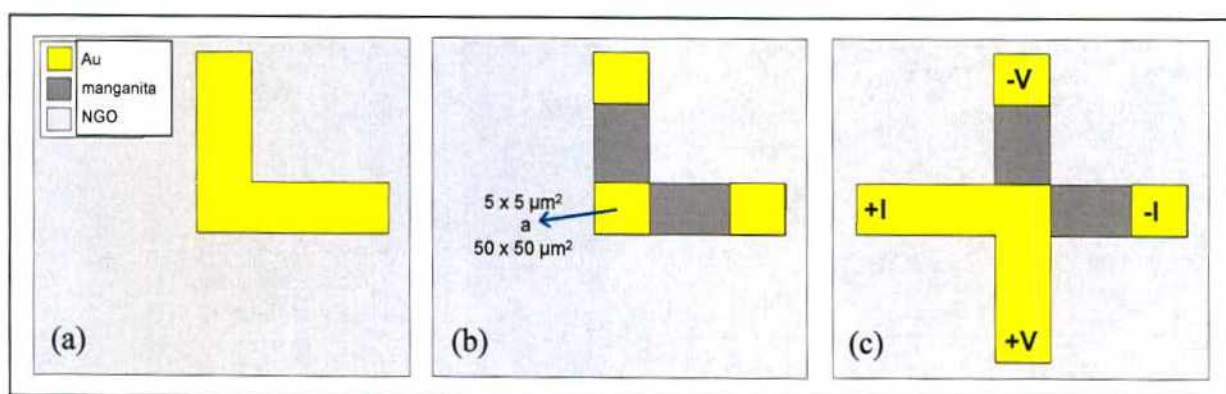


Figura 2.5. Descripción de las etapas del proceso de fabricación de los dispositivos de junta manganita/metal. (a) Sobre la película de manganita/metal se define una "L" con litografía. Luego se ataca se ataca con iones de Ar la película hasta dejar expuesto el sustrato. (b) Se cubre con fotoresina el área de la junta y de los electrodos, y se ataca sólo el metal dejando las pistas de manganita expuestas. Notar que el esquema no está hecho a escala. El área de las juntas es: $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $12 \times 12 \mu\text{m}^2$, $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ y $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, mientras que los electrodos tienen un área de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$. (c) Se define una "L" invertida, cuyo vértice cubre la junta, depositando Au por *sputtering*. Se esquematiza también la disposición de los contactos de corriente (i) y tensión (v) para medir a cuatro terminales.

Película de manganita	Metal <i>in-situ</i>	Denominación
$La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$	Au	LCMO(30)/Au
	Ag + Au	LCMO(30)/Ag
	Ti + Au	LCMO(30)/Ti
$Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$	Au	PCMO(33)/Au
	Ag + Au	PCMO(33)/Ag
	Ti + Au	PCMO(33)/Ti

Tabla 2.4. Resumen de las muestras fabricadas con la geometría de *punto de Kelvin*.

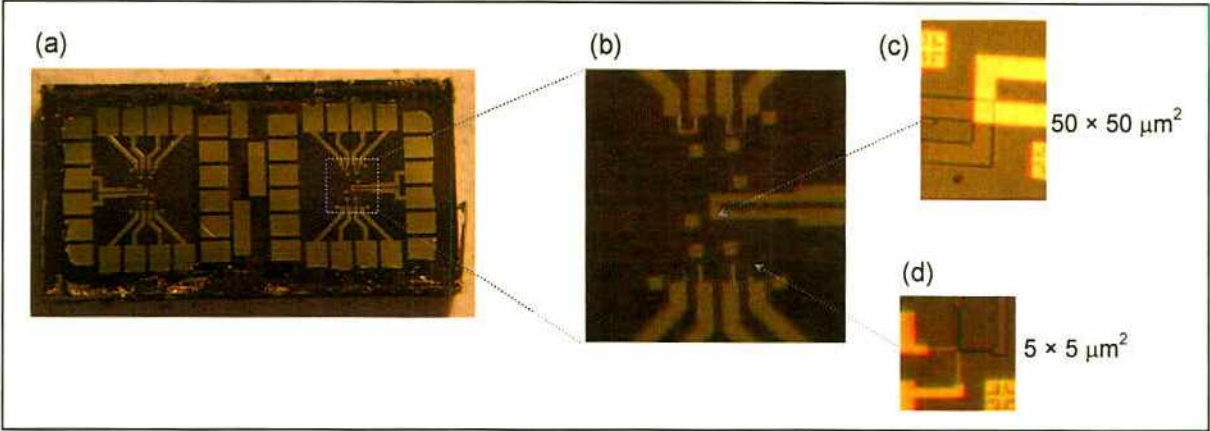


Figura 2.6. (a) Foto de la muestra de junturas de manganita metal, presentando dos conjuntos de dispositivos. Se puede apreciar la diferencia de tamaño entre las junturas y los electrodos externos. (b) Ampliación de una de las dos regiones con 5 dispositivos de $2 \times 2 \mu m^2$, $5 \times 5 \mu m^2$, $12 \times 12 \mu m^2$, $25 \times 25 \mu m^2$ y $50 \times 50 \mu m^2$. (c) y (d) Vista de las junturas de $50 \times 50 \mu m^2$ y $5 \times 5 \mu m^2$ respectivamente.

2.3. Caracterización estructural y morfológica.

2.3.1. Difracción de rayos X.

Para confirmar la calidad de las películas depositadas y determinar su espesor se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Se utilizó para ello un difractómetro Philips X'Pert de alta resolución ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, monocromador de Ge), realizando barridos ω - 2θ . En este modo el detector se fija en un ángulo 2θ , mientras la muestra se está moviendo en un pequeño ángulo. En estas muestras se barrió alrededor del pico (004) del NGO, y los resultados mostraron en todos los casos un crecimiento coherente con el sustrato.

El factor de estructura depende del espesor de la película, imponiendo una modulación sinusoidal. Entonces se puede determinar dicho espesor a partir de la periodicidad de las reflexiones en la intensidad, que es proporcional al cuadrado del factor de estructura. En la figura 2.7 se muestran un difractograma típico para una película de composición única y para una tricapa.

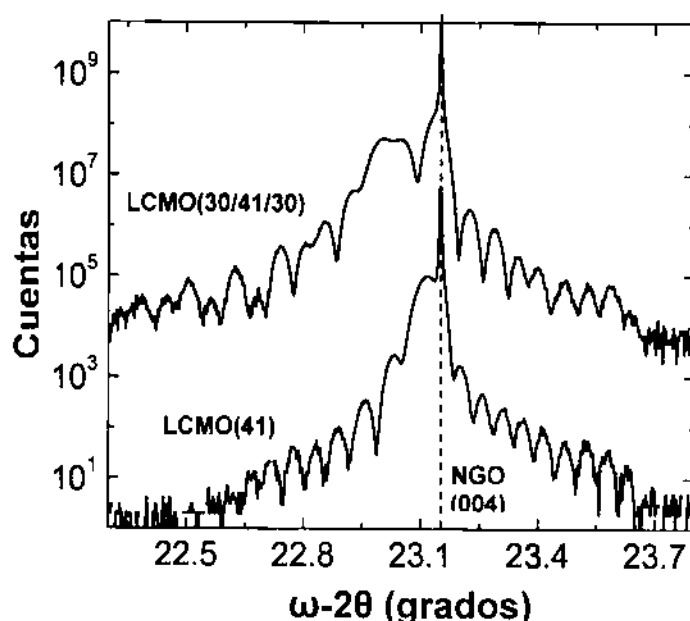


Figura 2.7. Diagrama de difracción de rayos X de una película de LCMO(30/41/30) y una película de LCMO(41). Para ambas muestras se realizó un barrido ω - 2θ alrededor del pico (004) del sustrato de NdGaO_3 . A partir de las reflexiones secundarias a ambos lados del pico del sustrato se puede determinar el espesor de la película.

2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica.

Por medio de la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) se pudo confirmar el crecimiento epitaxial de las películas. La superficie de los sustratos no están cortados paralelos al plano cristalino sino con un pequeño ángulo de inclinación ($< 1^\circ$). Debido a esta inclinación el crecimiento “lámina a lámina” se desarrollaba en formas de *terrazas*, fácilmente identificables por AFM usado en modo contacto (figura 2.8). Esta técnica sólo fue utilizada en las películas sin metal depositado *in-situ*, ya que los metales normales no crecen epitaxiales sobre la manganita y las terrazas quedan escondidas debajo de las partículas del metal.

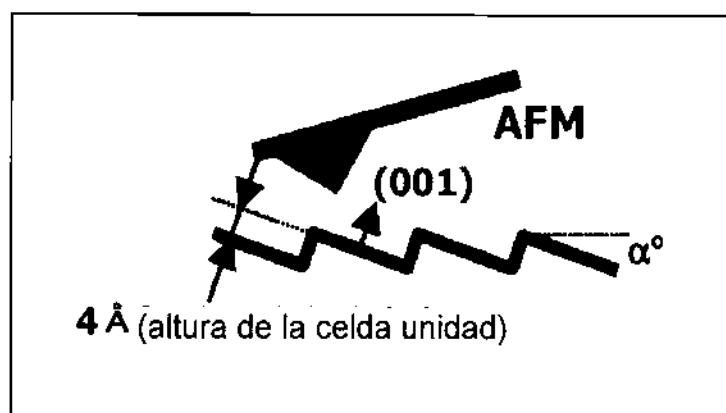


Figura 2.8. Esquema representando el ángulo de inclinación ($\alpha < 1^\circ$) del sustrato de NGO(001) que determinaría la formación de terrazas durante una medición de AFM. Modificado de la referencia [1]

2.4. Caracterización de propiedades eléctricas y magnéticas.

2.4.1. Mediciones de transporte eléctrico.

Las mediciones de transporte eléctrico, en función de la temperatura (T) y el campo magnético (B), de las muestras se llevaron a cabo en el Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas (LPEM) del Grupo de Materia Condensada del Dto. de Física del CAC.

En este laboratorio se cuenta con un crióstato refrigerado con nitrógeno líquido (77 K – 300 K) y otro refrigerado con un criogenerador de He de ciclo cerrado (25 K – 300 K). El segundo está dispuesto entre los polos de un electroimán. El campo magnético aplicado puede variar entre $-0.6 \text{ T} \leq B \leq 0.6 \text{ T}$, y se puede modificar el ángulo entre el campo y la muestra.

Todas las rutinas de medición de transporte eléctrico en función de T y B estaban automatizadas mediante programas de medición. En particular las mediciones de las propiedades eléctricas de las juntas manganita/metal fueron llevadas a cabo en base a un programa diseñado previamente por M. Quintero durante su tesis de doctorado. La amplia versatilidad de este programa permitía además la aplicación de pulsos de tensión a la muestra en diferentes condiciones experimentales.

Las mediciones de transporte eléctrico aplicando campos magnéticos altos se llevaron a cabo en un *Sistema de Medida de Propiedades Físicas* (PPMS) de Quantum DesignTM, perteneciente a la Red Nacional de Magnetismo y Materiales Magnéticos (RN3M),⁶ de la cual forma parte el LPEM. Este sistema permite medir resistencia y magnetización en los rangos de campo magnético y temperatura de $-9 \text{ T} \leq B \leq 9 \text{ T}$ y $2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ respectivamente.

Los dispositivos de tricapas y las juntas manganita/metal fueron medidos a cuatro puntas en configuración CPP. En las figuras 2.9 y 2.10 se describe la distribución de los electrodos de corriente y tensión para cada uno. En particular hay que notar que para la geometría de las tricapas, según el área y la resistencia de las juntas, la contribución a la resistencia del contacto del electrodo superior no era despreciable, debiendo ser considerada realmente como “tres puntas”.

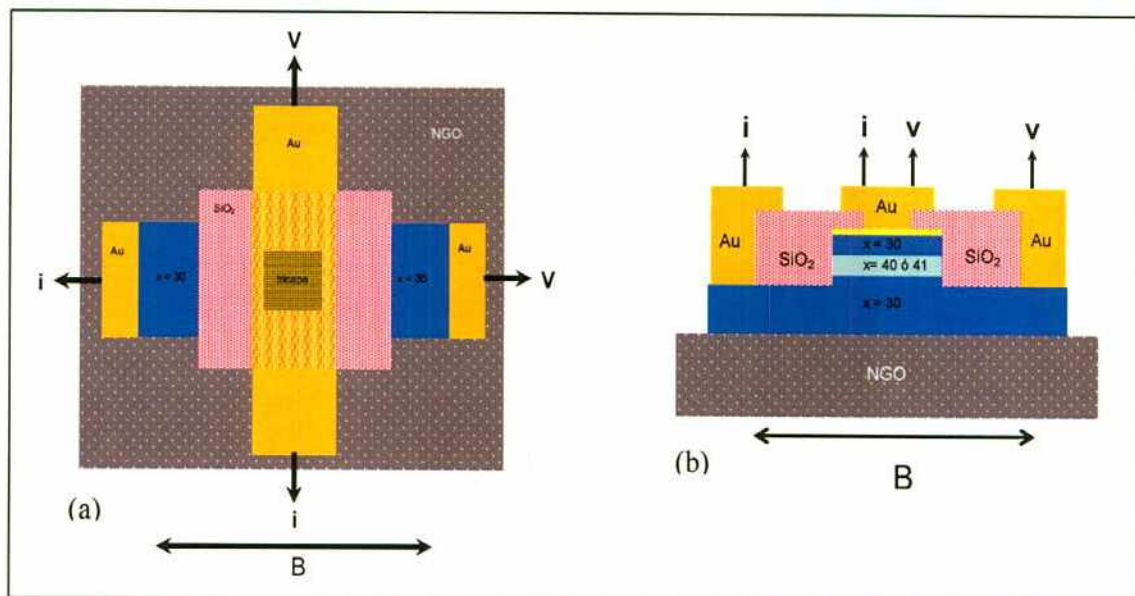


Figura 2.9. Esquema de frente (a) y perfil (b) del dispositivo de tricapas. En ambos se indica la ubicación de los electrodos y la dirección en la que se aplicó el campo magnético. Las pistas de LCMO(30) estaban dispuestas paralelas al eje fácil de la película.

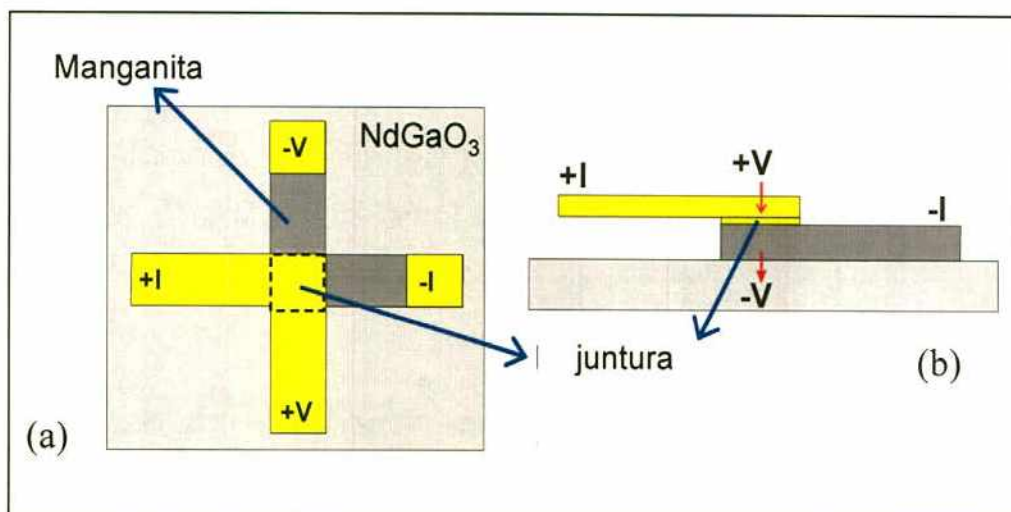


Figura 2.10. Esquema del dispositivo utilizado para estudiar las interfaces manganita/metal, vista de frente (a) y perfil (b), indicando la ubicación de la juntura con el metal depositado *in-situ* y de los electrodos.

En algunas ocasiones era necesario medir las propiedades de las pistas de manganita de los dispositivos. Para ello se medía directamente a dos terminales, utilizando los electrodos de los extremos de las mismas.

Para realizar las mediciones de transporte eléctrico de los dispositivos, la muestra era pegada sobre un portamuestras que permitía la conexión de hasta 24 pines. Los contactos eléctricos entre los dispositivos y los pines del portamuestras se efectuaban con

microsoldadura de ultrasonido con cable de Al (figura 2.11). Las soldaduras se llevaron a cabo, casi en su totalidad (algunos fueron hechos en el DMG), en el equipo instalado en la sala limpia del grupo de Microtecnologías y Microsistemas, del Departamento de Electrónica e Informática del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), a cargo de la Dra. Liliana Fraigi.

Se realizaron también mediciones de transporte eléctrico en algunas películas sin procesar (es decir, sin fabricar los dispositivos). Para ello se pegaron manualmente con pintura de plata cuatro contactos alineados, permitiendo medir a cuatro terminales y poder estimar la resistividad. Cuando la corriente aplicada está en el plano de la película, como en este caso, la configuración para medir transporte se denomina usualmente como CIP.

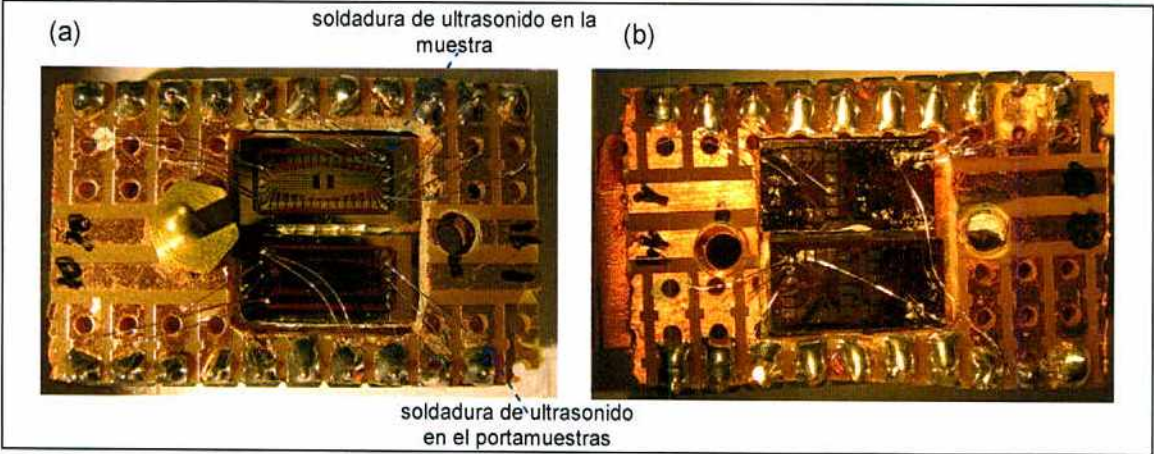


Figura 2.11 Fotos de las muestras de (a) los dispositivos de tricapas y LCMO(40) y (b) los dispositivos tipo puente de Kelvin montadas sobre sus respectivos portamuestras. Se identifican los cables de Al de la conexión entre las pistas de Au de la muestra y las pistas de Cu del portamuestras que fueron soldados con microsoldadura de ultrasonido. Notar que en ambos casos hay dos muestras montadas en el portamuestras, y en cada una de ellas a su vez varios dispositivos, a los que se accedía contactando las diferentes pistas del portamuestras por medio de pines convencionales.

2.4.2. Mediciones de magnetización.

Las mediciones de magnetización (M) en función de campo magnético fueron realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) en el DMG. Estas mediciones fueron llevadas a cabo en su mayoría por Luis Hueso, y eventualmente por Diana Sánchez.

El compuesto NdGaO_3 del sustrato utilizado para depositar las películas es paramagnético. Como consecuencia de la delgadez de las películas depositadas, la señal magnética del sustrato PM era comparable a la de la manganita FM. Esta combinación hizo necesario un tratamiento cuidadoso de los datos para restar la contribución del NdGaO_3 y conservar sólo la respuesta FM de la manganita en los resultados.

Referencias

-
- ¹ M-H Jo, *Spin polarised tunnel junctions based on half metallic manganites*, Tesis de Doctorado, Universidad de Cambridge (2001).
 - ² D. Sánchez, L. E. Hueso, L. Granja, P. Levy y N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142509 (2006).
 - ³ D. Niebieskikwiat, M. B. Salamon, L. E. Hueso, N. D. Mathur, J. A. Borchers, cond-mat/0702350.
 - ⁴ W. M. Loh, S. E. Swirhun, T. A. Schreyer, R. M. Swanson, K. C. Saraswat, *IEEE* **34**, 512 (1987).
 - ⁵ H. Langfischer y E. Bertagnolli, *J. Appl. Phys.* **93**, 5828 (2003).
 - ⁶ <http://www.lbt.df.uba.ar/RN3M>.

Capítulo 3

Separación de fases en películas delgadas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.45$)

Las propiedades físicas de las manganitas dependen fuertemente de la morfología de la muestra. En este capítulo se discute la aparición de un estado de separación de fases en películas delgadas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.40 \leq x \leq 0.45$) crecidas sobre sustratos de NdGaO_3 . En particular se presentan resultados de transporte eléctrico en dispositivos CPP de películas de $\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ en los cuales a partir de la geometría impuesta se explota la coexistencia de fases logrando efectos magnetorresistivos importantes a bajo campo magnético.

3.1. Motivación.

Como ya se describió en el Capítulo 1, las manganitas presentan una gran riqueza en sus propiedades físicas. La fuerte interacción entre las propiedades magnéticas, electrónicas y estructurales da lugar a una variedad de fases complejas cuya naturaleza en algunos casos aún

es controversial. En la figura 1.3 se describieron las distintas fases que aparecen al modificar el contenido de Ca en un compuesto clásico como $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (LCMO(x)) para muestras bulk.¹ Bajo ciertas condiciones algunas de estas fases pueden coexistir en algunos compuestos en un amplio rango de longitudes de escala. El delicado balance energético entre las fases se puede sintonizar utilizando distintos parámetros como el campo magnético o la temperatura.^{2,3,4} En el caso de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, la composición más favorable a generar estados de coexistencia de fases es $x = 0.5$ por estar en la frontera entre estados muy distintos tanto eléctrica como magnéticamente.⁵

Las tensiones estructurales y por ende la morfología de la muestra juegan un rol significativo en sus propiedades físicas,^{6,7,8} siendo un parámetro de control adicional posible sobre el estado de coexistencia de fases. En el caso de las películas delgadas epitaxiales, las tensiones estructurales son introducidas principalmente por el sustrato.^{9,10} La cristalinidad de las películas epitaxiales tienen la ventaja de revelar propiedades físicas básicas que en otros sistemas están minimizadas, por ejemplo por los efectos de borde de grano en policristales.¹¹

La idea de explotar el fenómeno de separación de fases en dispositivos de películas delgadas ha generado un renovado interés en las manganitas. Este fenómeno se ha presentado incluso como una tercera forma de aproximarse a la nanotecnología más allá de los conocidos “*bottom-up*” y “*top-down*” convencionales.¹²

Al principio de este capítulo se describe el estado de coexistencia de al menos dos fases, una ferromagnética metálica (FMM) y otra no-FM aislante, que presentan las películas delgadas epitaxiales de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ con $0.40 \leq x \leq 0.45$ crecidas sobre NdGaO₃ (NGO). Este estudio fue motivado por la intención de diseñar dispositivos optimizando sus características en función de las distintas propiedades físicas que se quisieran obtener. Con este fin se investigó en forma sistemática el límite ferromagnético y el umbral de percolación de este sistema. En un esfuerzo conjunto entre el grupo de Cambridge y el nuestro se elaboró un diagrama de fases de alta resolución ($x = 0.40, 0.41, 0.42, 0.45$) para películas de 20 nm y 50 nm de espesor. Mi participación en el trabajo se basó principalmente en la obtención de parte de las películas y las mediciones de sus propiedades de transporte eléctrico. Las mediciones de magnetización y rayos X de las películas, y la caracterización completa de los blancos policristalinos fueron llevadas a cabo por Diana Sánchez.

Posteriormente Casey Israel (como parte de una colaboración del grupo Cambridge con el grupo de Texas liderado por Alex de Lozanne) realizó un aporte muy importante obteniendo evidencias directas de la coexistencia de fases en $x = 0.40$ mediante distintas técnicas de microscopía de barrido por sonda (SPM).¹³

Estos estudios dieron el marco necesario para encarar el diseño y la fabricación de distintos dispositivos cuya funcionalidad involucra el fenómeno de separación de fases. En particular en este capítulo se describen y analizan los resultados de magnetorresistencia obtenidos en dispositivos de LCMO(40)/NGO con geometría CPP. Mientras que en el capítulo siguiente se presentan los estudios realizados en dispositivos de tricapas con $x = 0.40$ y 0.41 como lámina intermedia.

3.2. Evidencias indirectas de separación de fases en películas delgadas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ /NGO con $0.40 \leq x \leq 0.45$.

Todas las películas cuyos resultados se presentan en este capítulo fueron crecidas por

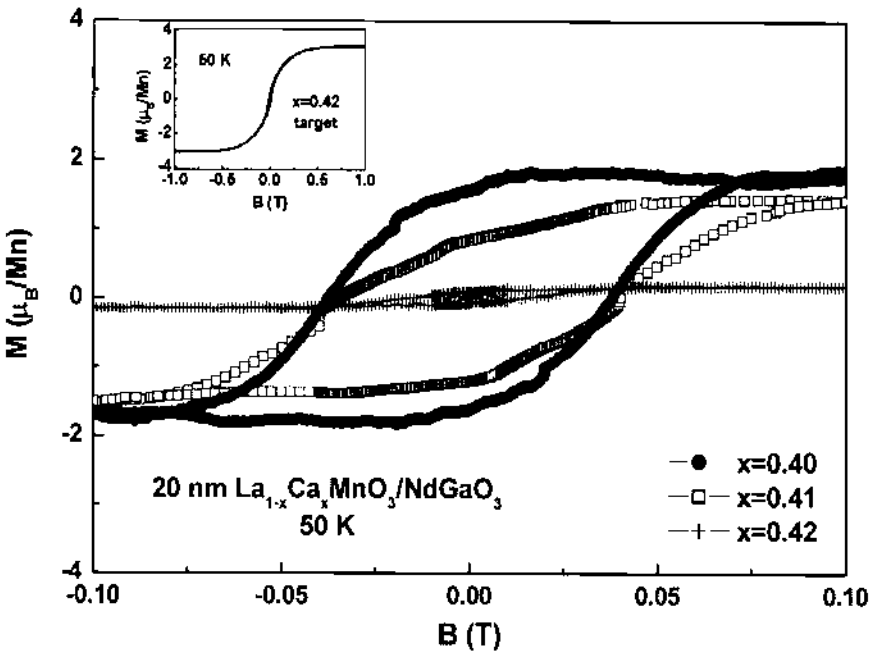


Figura 3.1. Magnetización (M) en función del campo magnético (B) de películas delgadas epitaxiales de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con $x = 0.40, 0.41$ y 0.42 , medidas a 50 K. Inset: $M(B)$ del blanco policristalino de $x = 0.42$ utilizado para crecer la película, donde se puede ver que su comportamiento, a diferencia del de la película, resulta completamente FM.

ablación láser sobre sustratos de NGO (001) a partir de blancos policristalinos estequiométricos, resultando epitaxiales. Los blancos utilizados presentan en todos los casos una transición PM-FM y una transición metal aislante coherente con lo reportado para muestras bulk de $0.40 \leq x \leq 0.45$. Todas las técnicas experimentales involucradas en el crecimiento y la caracterización de las muestras se describe en el capítulo 2.

En la figura 3.1 se muestran las curvas de histéresis medidas a 50 K para películas de $x = 0.40, 0.41$ y 0.42 , con 20 nm de espesor. Se puede ver que en ningún caso las muestras son completamente FM y la magnetización de saturación (M_s) decrece al aumentar x , siendo imposible de resolver para $x > 0.42$. Por el contrario, en el inset de la figura 3.1 se puede ver que el blanco policristalino de 0.42 utilizado para depositar la película correspondiente es completamente FM, como era de esperar para una muestra bulk de esta composición.

En la tabla 3.1 se comparan los porcentajes de fase FM obtenidos comparando M_s medido en las películas de 20 y 50 nm con el M_s calculado considerando todos los espines de los Mn alineados. Si la muestra fuera completamente FM sería de esperar que a temperaturas bajas presentara una magnetización comparable a M_s^{bulk} . Sin embargo M_s no supera el 50 % de ese valor.

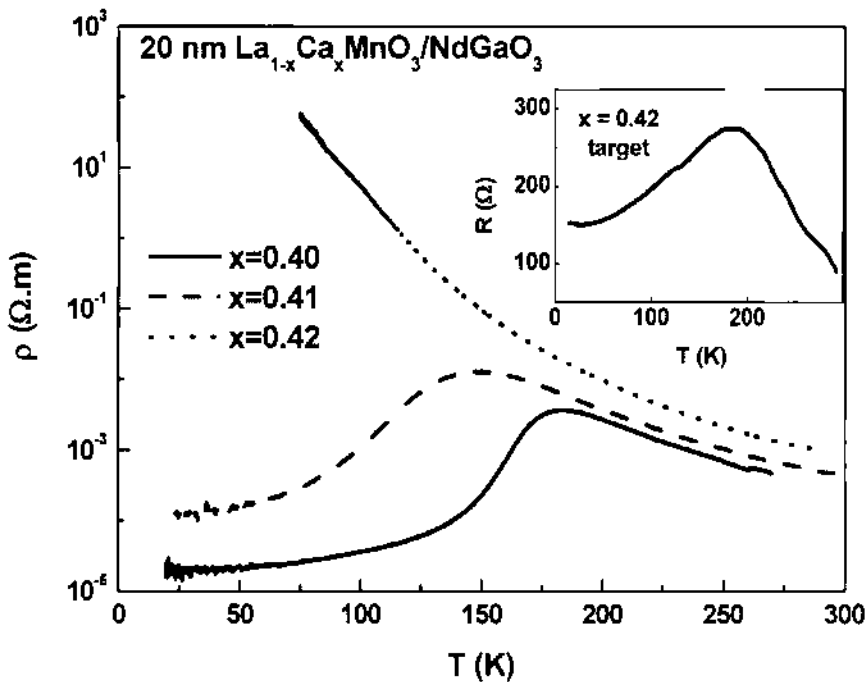


Figura 3.2. Resistividad (ρ) en función de la temperatura (T) para películas delgadas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ de 20 nm de espesor con $x = 0.40, 0.41$ y 0.42 . Inset: $\rho(T)$ del blanco de $x = 0.42$ utilizado, que diferencia de la película, presenta la transición aislante-metal. ρ se obtuvo a partir de la medición a cuatro terminales alineados, en configuración CIP.

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$	Fracción FM (películas delgadas)		M_s^{Bulk} (μ_B/Mn)
	20 nm	50 nm	
0.40	0.47	0.54	3.6
0.41	0.38	0.47	3.59
0.42	0.05	0.17	3.58

Tabla 3.1. Tabla comparativa de la fracción FM, relativa a la magnetización de saturación calculada para muestras bulk (M_s^{Bulk}), obtenida para películas delgadas de 20 y 50 nm, con $0.40 \leq x \leq 0.42$.

La resistividad (ρ) en función de la temperatura (T) en las películas de 20 nm de espesor se muestra en la figura 3.2. Se puede ver que $\rho(T)$ es aislante para $x \geq 0.42$, y T_{MI} está deprimida con respecto al valor de las muestras bulk para $0.40 \leq x \leq 0.41$. Sin embargo, hay que remarcar que no siempre las películas de $x = 0.41$ presentan transición metal-aislante, sugiriendo que ésta sería una composición crítica para $\rho(T)$. El mismo comportamiento se encontró en las películas de 50 nm.

La calidad de los blancos utilizados y la cristalinidad de las películas, sugieren que todos los efectos encontrados se podrían atribuir a tensiones introducidas por el sustrato a la película de manganita. Combinando los resultados de magnetización y resistividad obtenidos para las películas de 20 nm, se encuentra que existe una correlación entre la disminución de la fracción FM y la disminución de T_{MI} hasta su desaparición para $x > 0.41$. Esto sugeriría que hay una fracción del volumen de la muestra que no transiciona de PM a FM, dando lugar a un estado de coexistencia de al menos dos fases a bajas temperaturas, una fase FM metálica y otra no FM aislante.

Este escenario de coexistencia de fases está sustentado por el comportamiento de $\rho(T)$. La transición aislante-metal se desarrolla por la percolación de la fase FMM a través de la fase aislante. Entonces sólo aparecería T_{MI} en $\rho(T)$ si la cantidad de material FM supera el umbral de percolación, que en muestras bulk es $\sim 10\%$.¹⁴ El comportamiento aislante de $x = 0.42$ y de algunas muestras de $x = 0.41$ sería consecuencia de una fracción FM inferior al umbral de percolación. A partir de estas conclusiones se construyó un diagrama de fases para estas películas que se muestra en la figura 3.3, donde se sugiere un estado de separación de

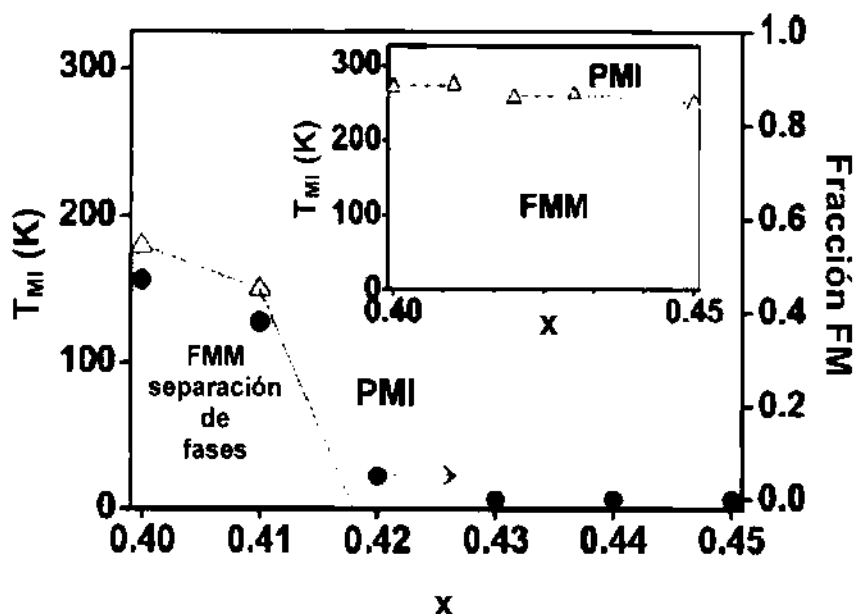


Figura 3.3. Diagrama de fases de las películas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3/NGO$ de 20 nm de espesor con $0.40 \leq x \leq 0.45$, construido a partir de los valores de T_{MI} (figura 3.2) y la fracción FM medida a 50 K (figura 3.1). Se puede identificar una región con comportamiento metálico y coexistencia de fases para $x < 0.42$. Inset: Detalle del diagrama de fases de muestras bulk en el mismo intervalo de x , donde se puede ver que T_{MI} depende muy poco de x .

fases para $0.40 \leq x \leq 0.45$ como consecuencia de las tensiones introducidas por el sustrato de NGO. La composición con percolación de la fase FM, $0.40 \leq x \leq 0.41$, es particularmente interesante si se quiere explotar el efecto de separación de fases en dispositivos de manganitas, como se desarrollará con mayor profundidad a lo largo de esta tesis.

3.3. Evidencias directas de separación de fases mediante técnicas de microscopía de barrido por sonda (SPM) en películas delgadas de LCMO(40)/NGO.

C. Israel¹³ aplicó distintas microscopías, tanto de fuerza atómica con punta conductora (CAFM) como de fuerza magnética (MFM), en una película de LCMO(40)/NGO de 55 nm de espesor. De esta forma pudo confirmar la presencia de un estado de separación de fases a bajas temperaturas que se había sugerido a partir de los estudios de la magnetización y la resistividad en la sección anterior.

En la figura 3.4(a) se describe esquemáticamente la técnica CAFM, a partir de la cual se pueden realizar mediciones de resistencia eléctrica entre una punta de AFM con recubrimiento metálico y un punto fijo sobre la superficie de la muestra. Imágenes de CAFM tomadas a 77 K (figura 3.4(b)) en la película de LCMO(40) ($T_{MI} \sim 200$ K) muestra la coexistencia de regiones conductoras y aislantes, cuyos tamaños van desde 30 nm hasta varios cientos de nanómetros sin percolación superficial. Sin embargo, combinando estas longitudes de escala con el espesor de la película (55 nm) y el conocimiento de la existencia de T_{MI} para esta muestra, se hace indispensable considerar la existencia de caminos percolativos tridimensionales. Esta idea se esquematiza en la figura 3.4(c). En contraste con lo obtenido a 77 K, las imágenes de CAFM tomadas a 293 K (inset figura 3.4(b)) muestran una superficie relativamente uniforme de baja conductividad, esperable para el estado homogéneo aislante de $T > T_C$. A lo descrito anteriormente se le agrega un resultado inesperado, tanto las regiones aislantes como las conductoras parecerían estar dispuestas preferencialmente a lo largo de la dirección [100]. Esto podría estar relacionado con rompimientos de simetrías producidas por las tensiones estructurales introducidas por el sustrato de NGO.

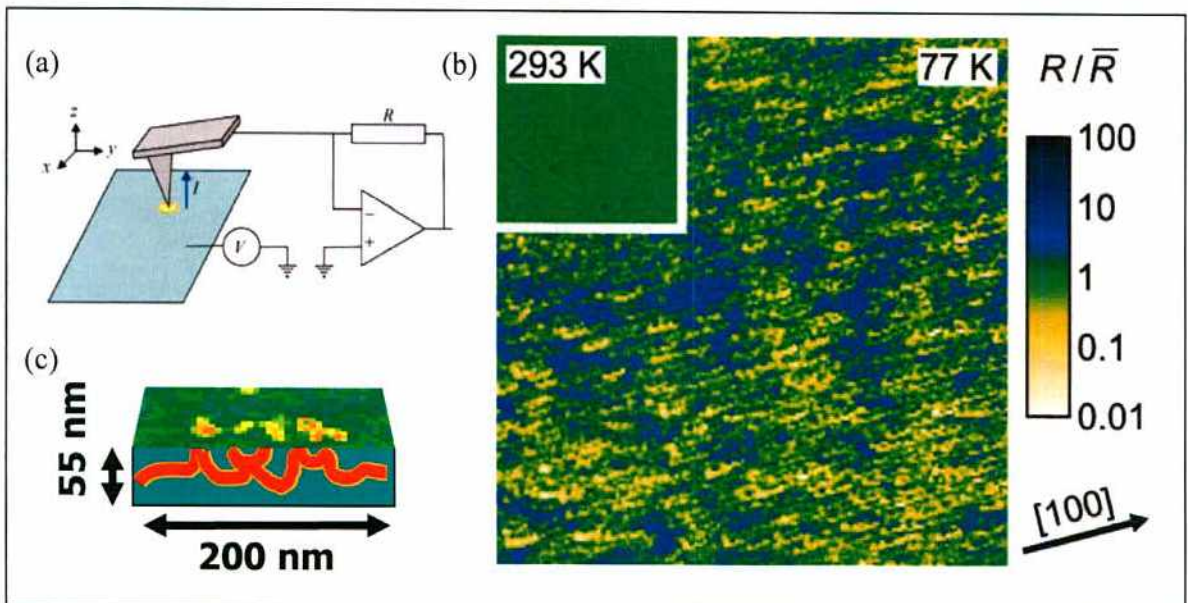


Figura 3.4. Mediciones de conductividad local mediante microscopía de fuerza atómica con punta conductora (CAFM). (a) Esquema de la técnica CAFM. (b) Imágenes de conductividad de una película de LCMO(40) a 77 K y 293 K (Inset) tomadas en una ventana de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. La resistencia local (R) está normalizada al valor medio de la resistencia de la ventana ($\bar{R}$). (c) Esquema los caminos percolativos que unirían las regiones conductoras medidas por CAFM en volumen.

La técnica de MFM consiste básicamente en utilizar una punta de AFM con un recubrimiento FM para sensar interacciones magnéticas. Esta técnica es particularmente útil para identificar estructuras de dominios magnéticos.¹⁵ En la figura 3.5 se ven dos conjuntos (a) y (b) de imágenes de una misma región de la muestra obtenidas repitiendo la misma rutina de medición a 77 K, luego de enfriar sin campo magnético aplicado (ZFC). Entre las imágenes de las figuras 3.5 (a-i) y (b-i) y las figuras 3.5 (a-ii) y (b-ii), ambas tomadas a campo cero, se aplicó un campo magnético mayor que el de saturación (B_s) a lo largo de la dirección [100]. El contraste que presentan las figuras 3.5 (a-i) y (b-i) se puede atribuir a separación de fases o dominios FM orientados al azar. Pero luego de aplicar $B > B_s$ (figuras 3.5 (a-ii) y (b-ii)) los dominios FM están mayoritariamente alineados en la misma dirección y entonces el contraste se debería principalmente a la coexistencia de regiones FM y no FM. Además, es notable la reproducibilidad de la textura en las figuras 3.5 (a-ii) y (b-ii) con los sucesivos enfriamientos.

La longitud de escala de la modulación de las imágenes de MFM (~cientos de

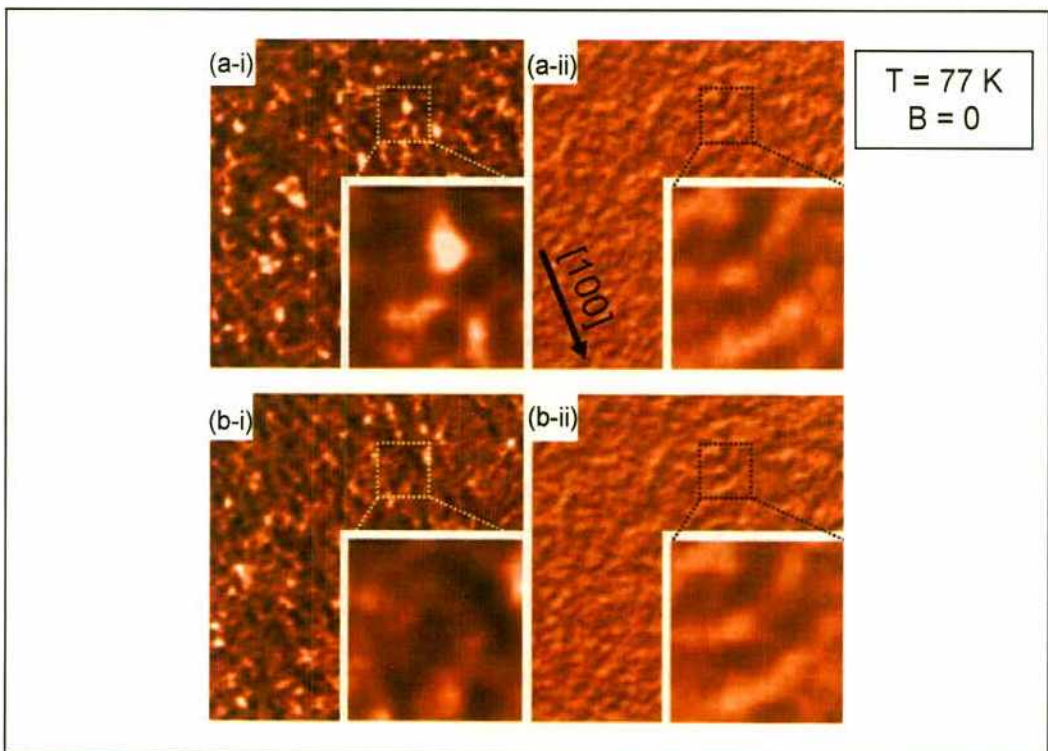


Figura 3.5. Imágenes de microscopía de fuerza magnética (MFM) de la misma ventana de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$, de una película LCMO(40) de 55 nm. Las imágenes corresponden a dos secuencias de enfriamiento con $B = 0$ independientes (a) y (b). (a-i) y (b-i) fueron tomadas antes de aplicar B . (a-ii) y (b-ii) fueron tomadas luego de aplicar B_s en la dirección del eje fácil, [100]. Insets: ampliación de una región de $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$. La escala es la misma en todas las figuras.

nanómetros) es comparable con lo obtenido en las imágenes de CAFM a 77 K. Esto sugeriría fuertemente que la fase ferromagnética metálica sería la fuente en común para la correlación entre los tamaños característicos de las figuras 3.4 y 3.5.

Estos resultados microscópicos son coherentes con las propiedades magnéticas y eléctricas macroscópicas de las figuras 3.1 y 3.2, conformando una evidencia indiscutible de la presencia de un estado de separación de fases a bajas temperaturas en películas delgadas epitaxiales. La existencia de este estado fuertemente inhomogéneo, con una textura aparentemente reproducible, se atribuyó a tensiones estructurales inducidas por el sustrato.

3.4. Dispositivos CPP de películas delgadas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ /NGO.

La coexistencia de fases en películas delgadas monocristalinas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ /NGO ($0.40 \leq x \leq 0.45$) inspiró la idea de explotar la forma de controlar estas estructuras autoorganizadas, con características magnéticas y de conductividad particulares. Mediante el diseño de los dispositivos apropiados se esperaba evindenciar y potenciar dichas características.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en dispositivos CPP de tricapas $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (donde una lámina con separación de fases ($0.40 \leq x \leq 0.41$) se intercaló entre dos electrodos FMM de $x = 0.30$ (ver Capítulo 4)) se decidió estudiar aisladamente si la separación de fases jugaba algún rol al ser combinada con la geometría CPP en estos dispositivos. Utilizando el mismo procedimiento de fabricación de los dispositivos de tricapas, se fabricaron dispositivos conteniendo un único óxido, es decir a partir de películas (~ 80 nm) sólo de LCMO(40) y sólo de LCMO(30). Los detalles de microfabricación se describen en el Capítulo 2. Estos dispositivos están esquematizados en el inset de la figura 3.6 y consisten en *mesetas* (altura ~ 50 nm) definidas sobre *pistas* de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Cada meseta es un dispositivo, pudiéndose medir en configuración CPP la resistencia (R) de cada una. También se puede medir R a dos terminales de cada pista, usando directamente los electrodos de los extremos de la misma.

3.4.1. Resistencia en función de la temperatura de los dispositivos CPP de películas delgadas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3/\text{NGO}$.

A partir de las mediciones de resistencia en función de la temperatura se pudo comprobar que en todos los dispositivos medidos para ambos compuestos ($x = 0.30$ y 0.40) se presenta una clara transición de un régimen tipo aislante a uno tipo metálico. La temperatura de la transición es $\sim T_{\text{MI}}$ medida en películas delgadas con configuración CIP. En particular, en el caso de LCMO(40) este comportamiento en $R(T)$ confirma la percolación en volumen de la fase FMM discutida anteriormente. La aparición de un segundo pico en $R(T)$ a temperaturas más bajas (~ 80 K) está asociado con efectos relacionados con el contacto manganita-metal en el electrodo superior, y son descriptos detalladamente en el Capítulo 5 y la referencia [16].

En la figura 3.6 se comparan $R(T)$, para $x = 0.40$, de un dispositivo de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ y una de las pistas del dispositivo. Se puede ver en ambos la presencia de T_{MI} mientras que el segundo pico sólo aparece en el dispositivo, como era de esperar por estar asociado a la resistencia de contacto del electrodo superior del mismo.

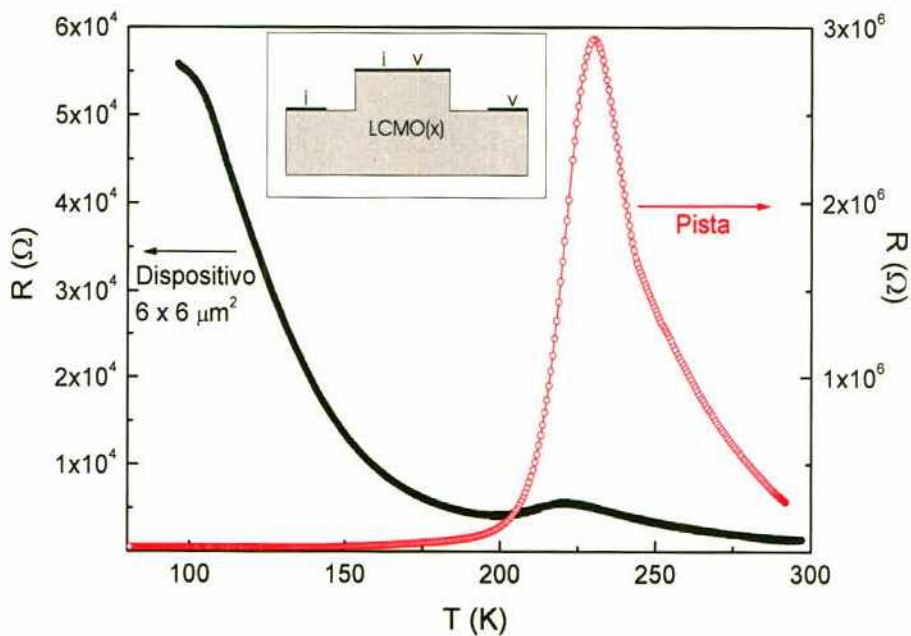


Figura 3.6. Resistencia (R) en función de la temperatura (T) de un dispositivo de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ y un electrodo inferior (pista) de los dispositivos de LCMO(40). Inset: Esquema de los dispositivos de LCM(30) y LCMO(40), mostrando la configuración CPP de los contactos de corriente y tensión.

3.4.2. Efectos magnetorresistivos en los dispositivos CPP de películas delgadas de LCMO(40)/NGO.

En la figura 3.7 se presenta la resistencia en función del campo magnético aplicado a los dispositivos CPP de LCMO(40) para distintas temperaturas. En todos los casos $R(B)$ presenta una dependencia aproximadamente lineal de pendiente negativa asociada a la CMR. Al disminuir la temperatura empieza a hacerse cada vez más notable una respuesta magnetorresistiva inesperada a campos bajos para dispositivos de un solo compuesto. En la figura 3.7 (d) se puede ver claramente que si se disminuye la magnitud de B , luego de aplicar $B > B_s$, al invertir el campo se produce un incremento abrupto de la resistencia en B_i . Ese

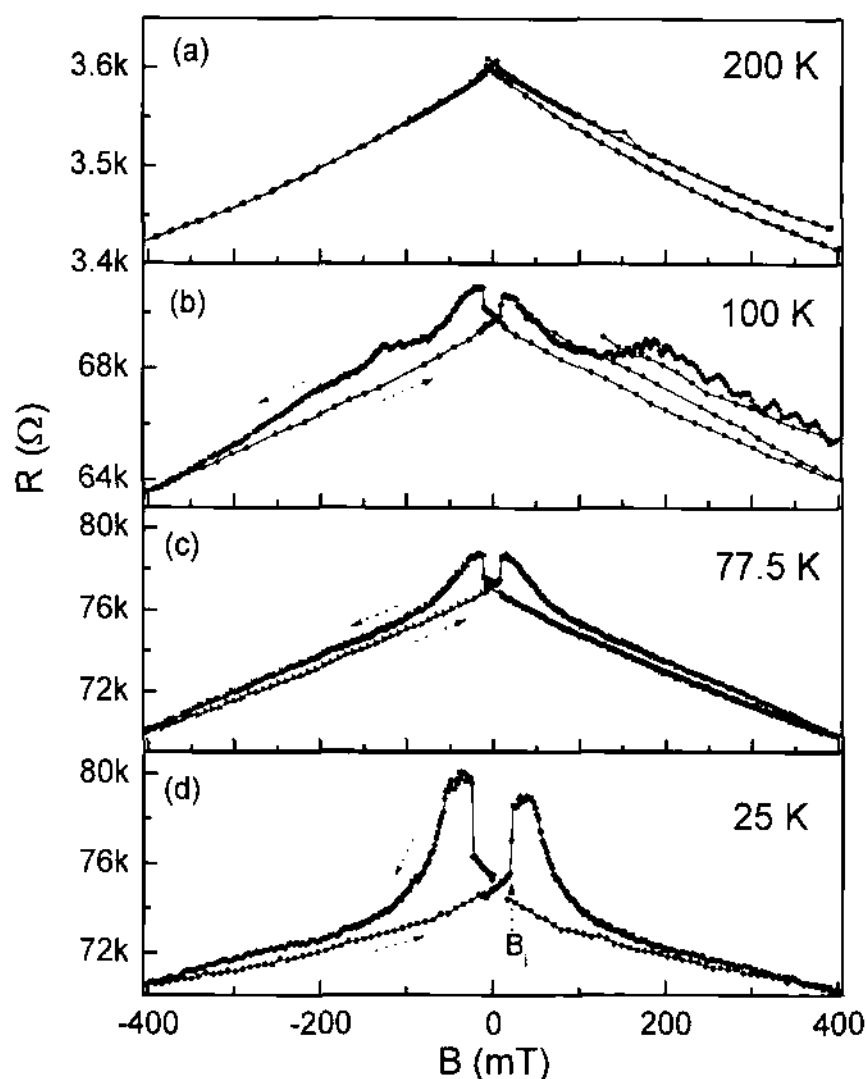


Figura 3.7. Evolución de $R(B)$ en función de la temperatura para un dispositivo de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ de LCMO(0.40), enfriando con $B = 0$.

estado de $R > R(B = 0)$ se mantiene durante algún intervalo de campo (~ 50 mT), para luego decrecer suavemente y retomar la pendiente característica de la magnetorresistencia (MR) colosal en manganitas. Este comportamiento aparece en todos los tamaños de dispositivos estudiados (19×19 a $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) y es independiente del área (A) del dispositivo para $A \leq 10 \times 10 \mu\text{m}^2$, como se puede ver en la figura 3.8 (a), demostrando ser un efecto demasiado sistemático para poder ser atribuido a algún artificio en MR.^{17,18}

Comparando lo obtenido para estos dispositivos con la MR de una película LCMO(40) medida en configuración CIP (figura 3.8 (c)), se puede ver que las mediciones de resistividad (ρ) en función de B a 78 K presentan un comportamiento bien distinto al de los dispositivos y que se correlaciona con el ciclo de magnetización (M) en función de B (figura 3.8 (c)).¹⁹

La dependencia de M(B) de la película de LCMO(40) (figura 3.8 (b)), es característica de un monodominio magnético, cuando B es aplicado paralelo al eje fácil de la muestra.²⁰ Al invertir B desde el estado saturado M_s , M(B) de la película se invierte bruscamente en el campo coercitivo B_c pasando a valer $-M_s$. El mismo comportamiento se repite en sentido contrario al continuar el ciclo de M(B). La respuesta magnetorresistiva de esta película (figura 3.8 (c)) es cualitativamente semejante a la reportada previamente en películas delgadas

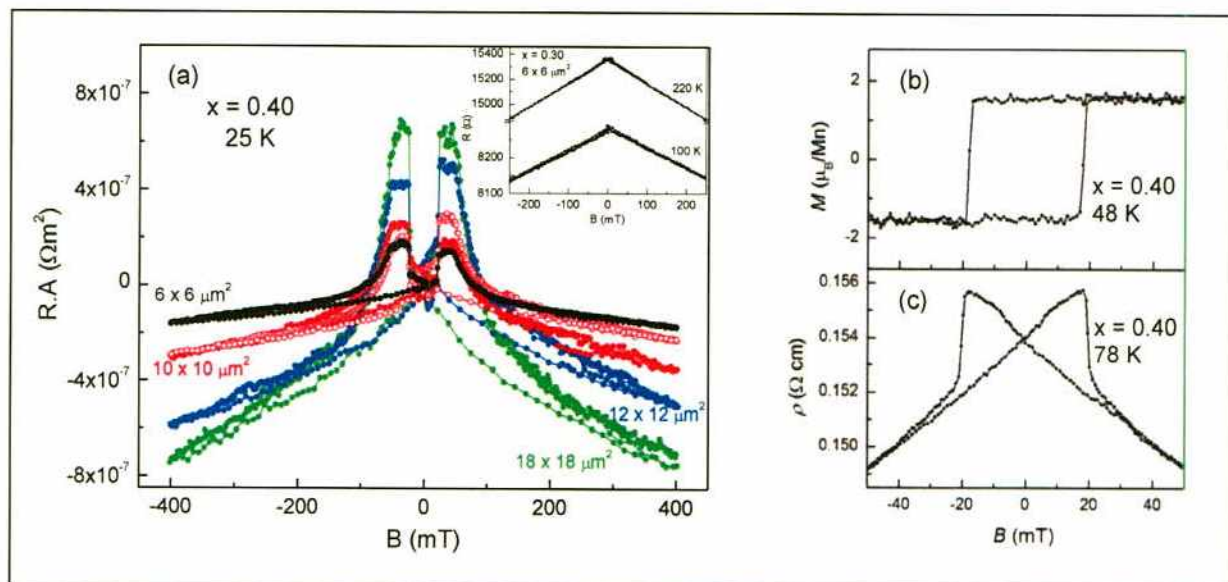


Figura 3.8. (a) $RA(B)$ a 25 K para dispositivos de LCMO(0.40) de distintas áreas (A), donde $RA(B)$ es producto de $R(B)$ por el A del dispositivo menos $RA(B = 0)$. Inset de (a): $R(B)$ de un dispositivo de $x = 0.30$ y $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ medidas a 220 K y 100 K. (b) y (c) magnetización y resistividad (medida en configuración CIP) en función de B para una película de $x = 0.40$ de 55 nm de espesor.[19] En todos los casos B se aplicó en la dirección del eje fácil [100].

$La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$.²¹ La pendiente de $R(B)$ es atribuible a la CMR, cuyo valor ($64 \% T^{-1}$) pone en evidencia la influencia de la separación de fases sobre dicha CMR, que en $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ FMM homogéneo es $2 \% T^{-1}$.²² La característica más notable es que al invertir B , $R(B)$ continúa creciendo para disminuir bruscamente en B_c hacia la pendiente de sentido contrario, desarrollando una histéresis a bajo campo que es coherente con la histéresis de $M(B)$. Por el contrario, en los dispositivos de LCMO(40) $R(B)$ se incrementa abruptamente en B_i al invertir B , promoviendo la histéresis de $R(B)$.

Comparando los resultados de la película y los dispositivos, se puede deducir que la definición de las mesetas para la configuración CPP estaría produciendo un efecto, a priori impredecible, en MR introducido simplemente por la imposición de una dada geometría. Por otro lado, como se puede comprobar en el inset de la figura 3.8 (a) para los dispositivos de LCMO(30), la geometría CPP no alcanza para ver un efecto en la MR a bajas temperaturas en una película FMM homogénea. Entonces los resultados obtenidos para los dispositivos de LCMO(40) parecen ser consecuencia de la imposición de condiciones de contorno geométricas combinadas con un estado de separación de fases.

Para comparar distintas excursiones en temperatura, se graficó $\Delta R(B) = [R(B) - R(0)]$

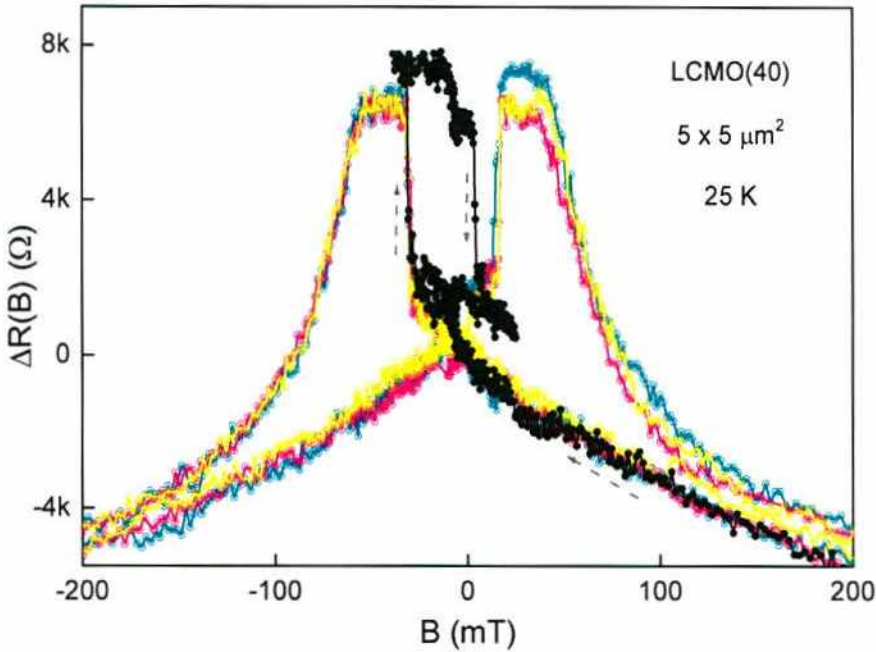


Figura 3.9. $\Delta R(B) = [R(B) - R(0)]$ para un dispositivo de $5 \times 5 \mu m^2$ de LCMO(40) a 25 K. Las curvas (amarillo, magenta y cian) fueron medidas en distintas rutinas de enfriado, poniendo en evidencia la repetibilidad de la respuesta magnetorresistiva de estos dispositivos. La curva negra fue medida saturando previamente el dispositivo con +400 mT, y barriendo luego un ciclo de $|B| \leq 30$ mT.

para un dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ a 25 K en la figura 3.9, confirmando la alta reproducibilidad del comportamiento observado a bajas temperaturas en estos dispositivos. (Graficar $\Delta R(B)$ en lugar de $R(B)$ permitió eliminar pequeñas variaciones extrínsecas ($< 5\%$) en la resistencia de contacto, atribuidas a cambios microestructurales y otros efectos de envejecimiento.). También se puede observar en el mismo gráfico un ciclo de $R(B)$ en $-B_1 \leq B \leq B_1$ (*minor loop*), luego de saturar la magnetización del dispositivo con 400 mT. (con $B_1 > B_1$ dentro del intervalo de B donde R se mantiene aproximadamente constante, antes de empezar a decrecer). Este resultado demuestra que $R(0)$ no es unívoco. Por el contrario, se puede obtener un estado de alta o baja R , dependiendo de la historia magnética del sistema.

Con el objeto de comprender mejor la naturaleza del estado de coexistencia de fases a bajas temperaturas, se midió $R(B)$ hasta 9 T en un dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ a distintas temperaturas. (Las mediciones se realizaron en un PPMS y una descripción experimental más detallada se puede ver en el Capítulo 2). En todos los casos, luego de enfriar con $B = 0$, se realizó un primer ciclado con $|B| \leq 0.5$ T, y posteriormente se continuó con un segundo ciclado con $|B| \leq 9$ T. De esta forma se evitaron efectos relacionados con la curva inicial, cuyo estado magnético es desconocido.

En las figuras 3.10 (a) y (b) se comparan $R(B)$ medida a 170 K y 80 K, para $|B| \leq 0.5$ T y $|B| \leq 9$ T. A 170 K. Se puede ver que no hay un efecto de memoria del campo magnético aplicado²³ en $R(B=0)$ en todo el rango de B explorado. A 80 K sólo aparece una pequeña disminución en $R(B = 0)$ entre el ciclo de $|B| \leq 0.5$ T y $|B| \leq 9$ T, sugiriendo un posible incremento del volumen de la fase FM. Más allá de ello, no se produce ninguna modificación apreciable del comportamiento de $R(B)$ a campos bajos.

Sin embargo, los cambios empiezan a volverse importantes al seguir disminuyendo la temperatura. Para 25 K y 5 K se ve una gran disminución de $R(B)$ al incrementar el campo magnético hasta 9 T (figuras 3.11 (a) y (b)). Este efecto es acompañado por un cambio apreciable de la forma de $R(B)$ a bajo campo y una histéresis reversible de $R(B)$ al continuar ciclando hasta 9 T. Tanto la disminución irreversible de $R(B)$ al llegar hasta 9 T como el desdibujamiento de la curva de $R(B)$ a bajo campo estarían sugiriendo un incremento de la fracción FM.

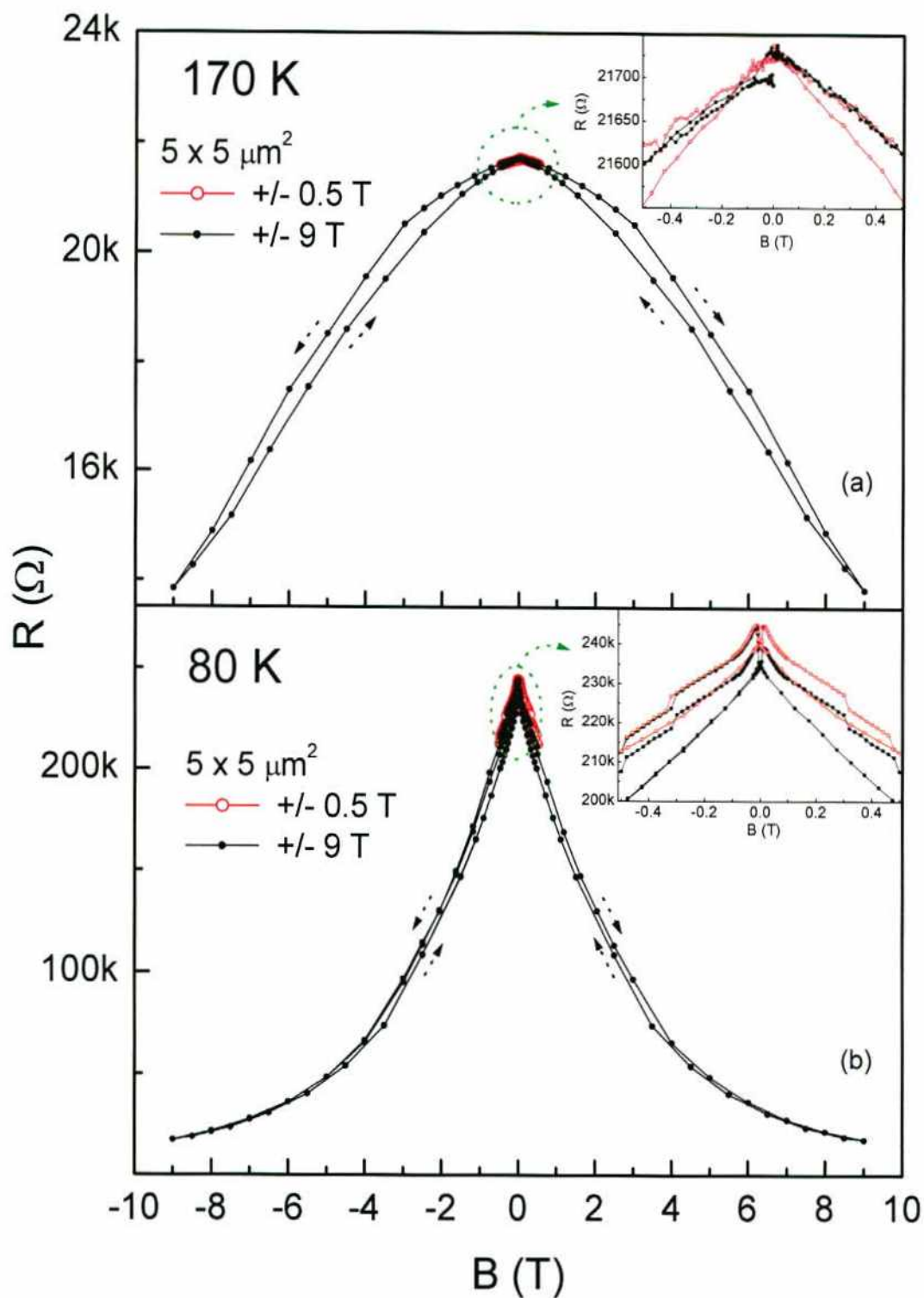


Figura 3.10. $R(B)$ de un dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ LCMO(40) a (a) 170 K y (b) 80 K . En ambos casos se midió un primer ciclo hasta 0.5 T y luego se continuó con un segundo ciclo hasta 9 T . Inset (a) y (b): Ampliación de $R(B)$ a campo cero.

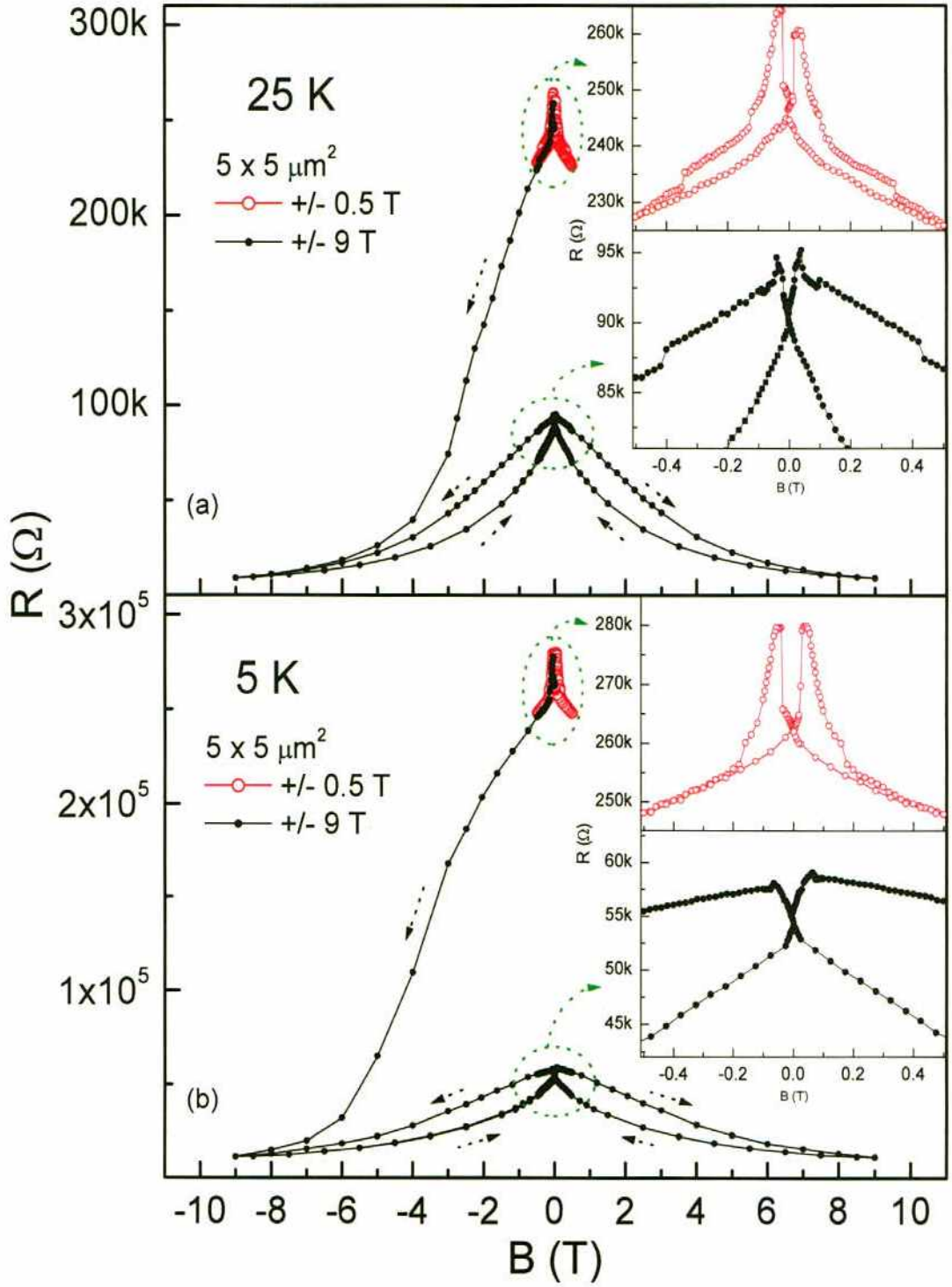


Figura 3.11. $R(B)$ de un dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ LCMO(40) a (a) 25 K y (b) 5 K. En ambos casos se midió un primer ciclo hasta 0.5 T y luego se continuó con un segundo ciclo hasta 9 T. En las dos figuras se muestra ampliada la región de $R(B)$ a campo cero.

La sensibilidad de la relación de fases a ser modificada mediante parámetros externos es máxima cerca de T_M en manganitas bulk.⁴ A diferencia de ellas, en estos sistemas parece aumentar el efecto de B sobre el estado de coexistencia de fases al disminuir la temperatura. Seguramente si se midiera $R(B)$ hasta campos altos en los dispositivos de CPP de LCMO(30), aportaría información para la comprensión de estos resultados. Es necesario discernir si además de los efectos relacionados con la separación de fases, existe una dinámica de los dominios magnéticos (por ejemplo, anclaje de dominios en defectos) afectada principalmente por los procesos de microfabricación. (Lamentablemente estos experimentos hasta ahora no se han podido llevar a cabo porque el PPMS ha salido de funcionamiento por reparaciones.)

3.4.3. Discusión sobre los efectos magnetorresistivos en los dispositivos CPP de películas delgadas de LCMO(40)/NGO.

Para intentar encontrar una interpretación a las curvas de $R(B)$ obtenidas con los dispositivos de LCMO(40) hay que tener en cuenta que la conductividad depende de la polarización de espín de los portadores de carga y del estado magnético del material. Al variar el campo magnético a temperatura constante, las variaciones en los estados de conducción en un sistema con separación de fases pueden darse tanto por transformaciones de fase como por modificaciones de la estructura de dominios magnéticos dentro de las regiones FM.

Las transformaciones de fase inducidas por campo magnético, típicamente no FM - FM, son irreversibles y dependen del B máximo aplicado.²³ Es decir que en múltiples ciclados de B, el incremento de volumen FM se desarrollaría predominantemente sólo en la rama inicial del ciclo. La MR de los dispositivos de LCMO(40) es completamente reproducible con los ciclados de B luego de la primera rama, sugiriendo que el comportamiento observado a campo bajo no involucra transformaciones de fase FM.

Por otro lado, a partir de los resultados de las figuras 3.8 (b) y (c), se puede decir que la película de LCMO(40) se comporta tanto en resistividad como en magnetización como un monodominio. Pero sabiendo que este no es un estado FM homogéneo sino de coexistencia de fases, sólo se puede entender si todas las regiones FM en la película de LCMO(40) tienen aproximadamente el mismo campo coercitivo. En principio, en el caso de los dispositivos de x

$= 0.40$, sería de esperar el mismo comportamiento a bajo campo. Así sucede con los dispositivos y las películas delgadas epitaxiales de LCMO(30),²¹ como las pistas y las mesetas forman parte de un monocristal continuo, el fuerte acoplamiento FM impone la existencia de un único campo coercitivo a pesar de la geometría.

Sin embargo, hay que notar que B_i (el valor de B en el cual se produce el incremento brusco de $R(B)$ para los dispositivos de LCMO(40)) es el mismo para todos los tamaños de dispositivos estudiados y muy similar a B_c de la película de LCMO(40) a 77 K. (Las discrepancias en B_c podrían deberse simplemente a las diferencias en los espesores de las películas.²⁴) Por otro lado, al definir las mesetas por medio del ataque con iones de Ar se introducen defectos en los bordes del cristal que favorece el anclaje de los dominios magnéticos.²⁵ Entonces las regiones FM cercanas a los bordes de la mesa podrían sufrir un incremento de su campo coercitivo.

Si asociamos B_i con B_c en los dispositivos de LCMO(40), se podría aventurar una posible interpretación al comportamiento encontrado para $R(B)$ que se esquematiza en la figura 3.12. Al aumentar B , desde $B < -B_s$, se alcanza $B = 0$ con todo el material FM del dispositivo orientado en el mismo sentido (figura 3.12(a)). En $+B_i$ la mayor parte de la fracción FM se invertiría, orientándose paralela a B . Sin embargo aquellas regiones cercanas a los bordes de la meseta, que fueron magnéticamente endurecidas por los procesos de microfabricación, continuarían orientadas en el sentido negativo de B (figura 3.12(b)). Como consecuencia de ello aparecería una distribución de paredes de dominios magnéticos a lo largo de los caminos percolativos del dispositivo. Esto explicaría que la resistencia se incrementa bruscamente en lugar de disminuir en B_i . A medida que los dominios anclados se orientan con $B > B_i$, este estado de alta resistencia evolucionaría suavemente. Al ir desapareciendo las paredes de dominios, se produciría un aumento monótono de la conductividad (figura 3.12(c)) hasta que finalmente todas las regiones FM queden orientadas nuevamente con B (figura 3.12(d)). A partir de ahí es principalmente la CMR la que gobierna el comportamiento de $R(B)$.

Los resultados del *minor loop* mostrados en la figura 3.9 también podrían entenderse dentro de esta interpretación. Si al llegar al estado de la figura 3.12(b), en vez de seguir incrementando B se empieza a disminuir, la muestra conservaría la configuración magnética alcanzada en B_i manteniéndose en un estado de alta resistencia. Es decir que el valor de $R(0)$ debería ser más parecido al del estado de la figura 3.12(b) que al $R(0)$ alcanzado a partir del

estado de la figura 3.12(a), en el que todos los dominios FM de la muestra están orientados en la misma dirección. Además si se empezara a invertir B , el estado de alta resistencia debería conservarse hasta $-B_i$ donde las regiones FM desancladas girarían orientándose paralelas a B , quedando nuevamente toda la muestra orientada. Esto provocaría una disminución abrupta (en lugar de un incremento) en B_i . Este comportamiento es el que presenta la curva negra de la figura 3.9, y la diferencia entre el estado de alta y baja R a campo cero estaría asociado con la resistencia de las paredes de dominios magnéticos que se formarían en el estado de alta R . Entonces dentro de esta descripción, al ciclar B dentro de este menor loop sólo se estaría controlando el estado magnético de las regiones desancladas cuyo campo coercitivo es B_i , mientras que las islas FM ancladas en los bordes conservarían su orientación durante todo el ciclado.

Si el campo magnético modifica el volumen de fase FM, como sugieren los resultados de la figura 3.11 a bajas temperaturas, debería modificarse la respuesta de las regiones FM ancladas. Esta descripción cualitativa de los resultados explicaría también que $R(B)$ se

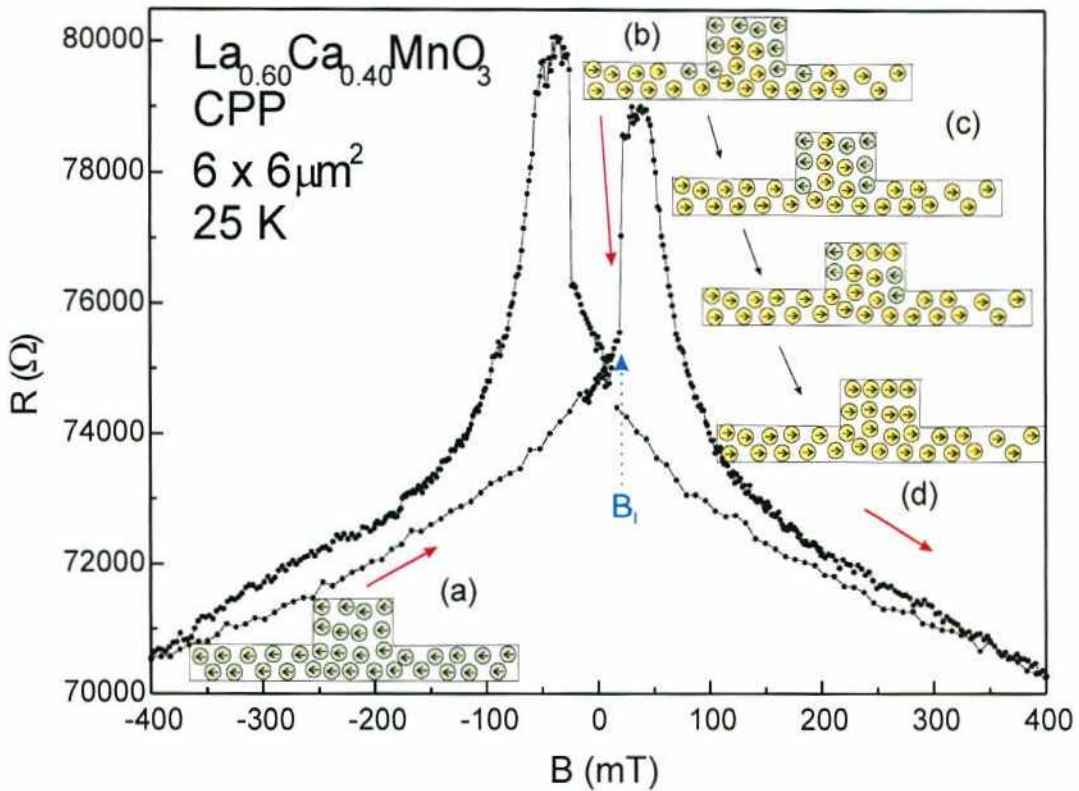


Figura 3.12. Esquema de la interpretación propuesta para la estructura magnética de la fase FM en los dispositivos CPP de LCMO(0.40), según los resultados obtenidos para $R(B)$. Notar que si bien en el esquema las islas FMM aparentan estar eléctricamente aisladas, del comportamiento eléctrico de LCMO(40) se infiere que existe percolación de la fase FMM.

modifique e incluso se desdibuje al aumentar el B máximo aplicado en los ciclos de $R(B)$. Al incrementarse el volumen FM debería tender a comportarse cada vez más como un monodominio magnético, sintiendo menos los efectos de borde pero conservando la huella de B_i , como se puede ver que sucede en la figura 3.11. Sin embargo, esto no explicaría lo observado a más altas temperaturas donde la energía térmica debería cooperar tanto con el crecimiento de volumen de fase FM como con el desanclaje de las zonas magnéticamente endurecidas por los defectos de los bordes en los dispositivos. Para comprender mejor que está sucediendo debería profundizarse en el estudio a campos altos para poder identificar si hay realmente un crecimiento de la fase FM, simplemente un desanclaje de las regiones FM de los bordes sin incremento de volumen FM, o una combinación de ambos, y entender cómo es la dinámica del sistema en función de la temperatura.

A partir de la fabricación de dispositivos de LCMO(40) se logró obtener cambios abruptos en la MR de bajo campo, que se relacionan en forma indiscutible con la separación de fases en estos sistemas. Hay que resaltar también que los efectos colaterales introducidos por las técnicas utilizadas para la microfabricación parecen haber actuado como un mecanismo de control sobre estas nanoestructuras magnéticas auto-organizadas generadas por la coexistencia de fases. A esto se suma la reproducibilidad tanto en las texturas obtenidas por CAFM y MFM como en la respuesta magnetorresistiva de los dispositivos. Este conjunto de evidencias sugeriría que es posible fijar espacialmente la localización de estas nanoestructuras FM dentro de un cristal continuo.

Por otro lado, los resultados de MR obtenidos aplicando campos más altos demuestran que todavía hay mucho que comprender sobre este estado de separación de fases. Sin embargo, los logros descritos hasta aquí sugieren que sería posible diseñar dispositivos cuya funcionalidad se basara en el control de estas estructuras. En el próximo capítulo se describirán los estudios realizados en dispositivos de manganitas que fueron diseñados explotando el estado de separación de fases para explorar especialmente algunas propiedades de transporte eléctrico particulares de estos óxidos.

Referencias

-
- ¹ P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
² M. Uehara, S.-W. Cheong, Europhys. Lett. **52**, 674 (2000).

- ³ R. D. Merithew, M. B. Weissman, F. M. Hess, P. Spradling, E. R. Nowak, J. O'Donnell, J. N. Eckstein, Y. Tokura, Y. Tomioka, Phys. Rev. Lett. **84**, 3442 (2000).
- ⁴ P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, G. Polla, Phys. Rev. Lett. **89**, 137001 (2002).
- ⁵ J. C. Loudon, N. D. Mathur y P. A. Midgley, Nature **420**, 797 (2002).
- ⁶ H. S. Wang, E. Wertz, Y. F. Hu, Q. Li, D. G. Schlom, J. Appl. Phys. **87**, 7409 (2000).
- ⁷ Y.-A. Soh, G. Aeppli, N. D. Mathur, M. G. Blamire, Phys. Rev. B **63**, 020402 (2000).
- ⁸ K. H. Ahn, T. Lookman, A. R. Bishop, Nature (London) **428**, 401 (2004).
- ⁹ T. Wu, S. B. Ogale, S. R. Shinde, A. Biswas, T. Polletto, R. L. Greene, T. Venkatesan, A. J. Mills, J. Appl. Phys. **93**, 5507 (2003).
- ¹⁰ J. Dvorak, Y. U. Idzerda, S. B. Ogale, Sanjay Shinde, Tao Wu, and T. Venkatesan, R. Ramesh, J. Appl. Phys. **97**, 10C102 (2005).
- ¹¹ H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, N. P. Ong, y B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **77**, 2041 (1996).
- ¹² N. D. Mathur and P. Littlewood, Nature Materials **3**, 207 (2004).
- ¹³ C. Israel, L. Granja, T.M. Chuang, L.E. Hueso, D. Sánchez, J.L. Prieto, P. Levy, A. de Lozanne y N.D. Mathur, trabajo enviado.
- ¹⁴ M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong, Nature **399**, 560 (1999).
- ¹⁵ W. Wui, C. Israel, N. Hur, S. Park, S.-W. Cheong y A. de Lozzane, Nat. Materials **5**, 881 (2006).
- ¹⁶ L. Granja, L. E. Hueso, M. H. Quintero, P. Levy and N. D. Mathur, Physica B **398**, 235 (2007).
- ¹⁷ J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, R. Meservey, Appl. Phys. Lett. **69**, 708 (1996).
- ¹⁸ R. J. M. van de Veerdonk, J. Nowak, R. Meservey, J. S. Moodera, W. J. M. de Jorge, Appl. Phys. Lett. **71**, 2839 (1997).
- ¹⁹ Los resultados de magnetización y resistividad en función de campo magnético de la película de LCMO(40) (figuras 3.8 (b) y (c)) son gentilmente de C. Israel. Comunicación personal.
- ²⁰ A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains*, Ed. Springer (2000).
- ²¹ J. O'Donnell, M. Onellion, M. S. Rzchowski, J. N. Eckstein, I. Bozovic, Phys. Rev. B **55**, 5873 (1997).
- ²² Gupta, A. G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid y J. Z. Sun, Physical Review B **54**, R15629 (1996).
- ²³ P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R. S. Freitas and L. Ghivelder, Phys. Rev. B **65**, 140401(R), (2002).
- ²⁴ L. B. Steren, M. Sirena y J. Guimpel, Phys. Rev. B **65**, 094431 (2002).
- ²⁵ M. H. Jo, N. D. Mathur, M. G. Blamire, Appl. Phys. Lett. **80**, 2722-2724 (2002).

Capítulo 4

Coexistencia de fases y resistencia de paredes de dominio en dispositivos de tricapas de manganitas

En este capítulo se presentan los resultados de magnetización y transporte eléctrico obtenidos en las tricapas $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ (LCMO(30/40/30)) y $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.59}\text{Ca}_{0.41}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ (LCMO(30/41/30)), discutiéndose el rol de la capa intermedia como consecuencia de su naturaleza intrínsecamente inhomogénea.

4.1. Motivación

Recientemente se han realizado muchos estudios sobre las propiedades de transporte eléctrico y las propiedades magnéticas de multicapas, donde en general se alternan materiales ferromagnéticos (FM) y no FM, pudiendo ser estos últimos aislantes o metálicos (Ver apéndice A). La principal motivación es la magnetorresistencia que presentan este tipo de

sistemas, cuyas aplicaciones tecnológicas ya se están aprovechando en el campo de almacenamiento y lectura de información.¹ Los dispositivos más conocidos fabricados a partir de multicapas son los de magnetorresistencia de juntura túnel (MTJ)^{2,3} y magnetorresistencia gigante (GMR).⁴ Dentro de esta área se han explorado todo tipo de materiales incluyendo metales normales FM y no FM, semiconductores, semiconductores magnéticos, superconductores, medio-metales y óxidos magnéticos (incluyendo manganitas). Dado que el objetivo principal es maximizar los efectos magnetoresistivos, uno de los parámetros más relevantes para la eficiencia de estos sistemas es el porcentaje de polarización de espín de los portadores de carga de las láminas FM metálicas (FMM). Esto convierte a las manganitas⁵ en excelentes candidatos para ser aprovechadas en la explotación de este tipo de efectos, y ya han sido ampliamente estudiados tanto en dispositivos de MTJ^{6,7,8} como GMR.⁹

Desde un punto de vista aún más amplio se especula con avanzar tecnológicamente sobre la electrónica con la espintrónica, incorporando la proyección de espín como un grado de libertad adicional (ignorado en la electrónica de semiconductores) a los portadores de carga.¹⁰ Este hecho, conjuntamente con los avances en las técnicas micro y nano-fabricación, ha dado lugar a estudiar todo tipo de sistemas magnetoresistivos. (Apéndice A)

Alternativamente se han explorado también las capacidades magnetoresistivas de paredes de dominios magnéticos, sugiriéndose incluso una lógica equivalente a la utilizada en la electrónica convencional pero construida en base a sistemas de paredes de dominios magnéticos.¹¹

El parámetro más representativo para comparar la respuesta magnetoresistiva no es la variación de la resistencia en sí misma, sino el producto de la resistencia por el área (RA) perpendicular al flujo de corriente en el dispositivo. En la tabla 4.1 se comparan los valores de RA obtenidos para distintos tipos de dispositivos, pudiéndose observar que para paredes de dominios magnéticos, RA es varios órdenes de magnitud menor que en el resto de los sistemas. Esto complica la medición de la resistencia de paredes de dominio individuales, y en general es necesario tener varias en serie para obtener un efecto medible. Varios avances en esta dirección se han logrado al disminuir las dimensiones de la pared, como se discutirá especialmente al final de este capítulo.¹²

Una de las principales motivaciones que nos llevaron a estudiar las propiedades de transporte eléctrico y las propiedades magnéticas de multicapas de manganitas, fue la idea de

incorporar al escenario descrito anteriormente el fenómeno de separación de fases en manganitas.

En este Capítulo se describen los resultados obtenidos en tricapas de manganita obtenidas a partir de películas delgadas epitaxiales. Estas tricapas consistían en una lámina de LCMO(40) o LCMO(41), según el caso, que se encontraba entre dos láminas de LCMO(30). A diferencia de las películas LCMO(30) cuyo estado fundamental es FMM homogéneo, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ con $40 \leq x \leq 45$ presenta un estado de coexistencia de fases (FMM y no FM aislante) a bajas temperaturas. Este hecho se atribuye a las tensiones inducidas por el sustrato, y sus características se discutieron ampliamente en el Capítulo 3.

Una motivación adicional surgió, agregándose a la interesante problemática que podría introducir la separación de fases en estas tricapas. El valor de RA obtenido para una pared de dominios en LCMO(30) (ver Tabla 4.1) sería 5 órdenes de magnitud mayor que el esperado según la teoría de doble intercambio para manganitas FMM homogéneas.¹⁸ Posteriormente N. D. Mathur y P. B. Littlewood¹³ propusieron que esto podía deberse a la formación de estructuras mesoscópicas de coexistencia de fases en el centro de la pared (ver 1.8).

Como se discutirá extensamente a lo largo de este capítulo, la elección de $40 \leq x \leq 41$ para la capa intermedia (cuyo porcentaje de fase FM, ~50%, es suficiente para percolar) hizo posible simultáneamente la continuidad FMM entre las láminas de LCMO(30) y el debilitamiento del acople magnético entre las mismas a bajas temperaturas. Esta combinación planteó un escenario favorable a la formación de paredes de dominios magnéticos localizadas en la capa intermedia, que fueron el principal motivo de estudio en estos sistemas de tricapas.

Descripción del dispositivo	Configuración de electrodos	Material	RA (Ωm^2)
MTJ ⁷	CPP	LCMO(30) / NGO / LCMO(30)	$2 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-5}$
Borde de grano ¹⁴	CIP	LCMO(30)	$\sim 10^{-10}$
Pared de dominio ¹⁵	CIP	Co	$4.1 \times 10^{-19} - 8.7 \times 10^{-19}$
Pared de dominio ¹⁶	CIP	$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$	$2.5 \cdot 10^{-13}$
Pared de dominio ¹⁷	CIP	$La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$	$\sim 10^{-11}$
Pared de dominio ¹⁸	CIP	LCMO(30)	$\sim 10^{-13}$

Tabla 4.1. Tabla comparativa de distintos tipos de dispositivos y los valores del producto Resistencia-Area (RA) obtenidos para cada uno.

4.2. Detalles experimentales.

Todas las películas fueron crecidas epitaxialmente por ablación láser sobre sustratos de NGO (001). En estas películas se realizaron mediciones de magnetización en función de campo magnético para distintas temperaturas. A partir de las tricapas se fabricaron dispositivos con la misma geometría utilizada para MTJ, con configuración CPP, permitiendo estudiar las propiedades de transporte eléctrico en función de temperatura y campo magnético. Un esquema del dispositivo utilizado, se muestra en la figura 4.1. Se contaba con dispositivos de distintos tamaños, variando su área desde 5×5 hasta $19 \times 19 \mu\text{m}^2$.

En particular para LCMO(30/41/30) se varió el espesor de la capa del medio estudiando la dependencia de la respuesta magnetorresistiva y la magnetización con el mismo. Además, para uno de los espesores se midió también la resistencia a cuatro terminales de una película (es decir, en el estado previo a la fabricación de los dispositivos) en la configuración CIP. Todas las técnicas experimentales involucradas tanto en la fabricación como la caracterización de las muestras, fueron explicadas detalladamente en el Capítulo 2.

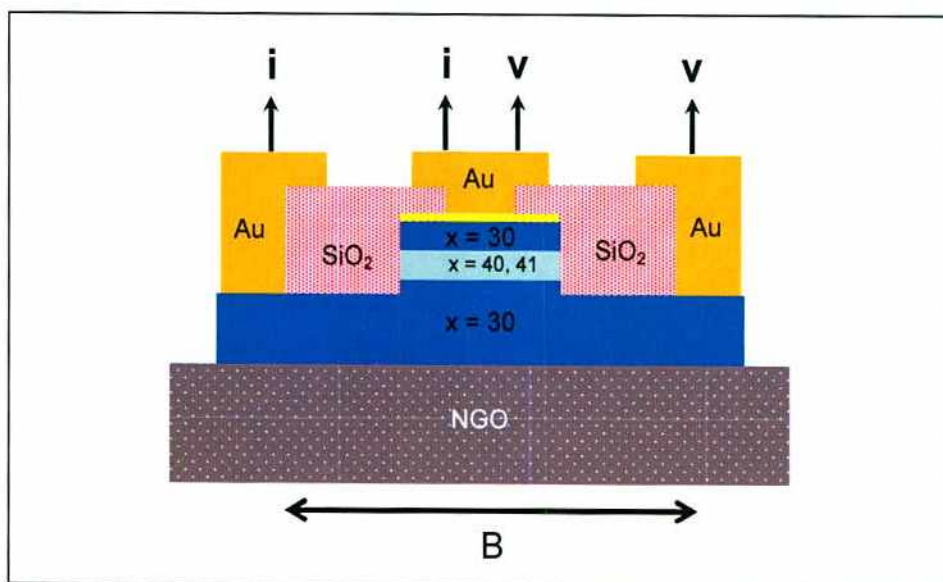


Figura 4.1. Esquema de un dispositivo de LCMO(30/40/30), describiendo la configuración de electrodos de corriente (i) y tensión (v), y la dirección del magnético aplicado (B) paralelo al eje fácil.

4.3. Tricapas LCMO(30/40/30).

4.3.1. Estudio de la resistencia en función de la temperatura en tricapas de LCMO(30/40/30).

A partir de las mediciones de resistencia (R) en función de la temperatura (T) se pudo comprobar que en todos los dispositivos de tricapas medidos se presenta una clara transición de un régimen tipo aislante a uno tipo metálico para temperaturas cercanas a la T_{MI} del compuesto de la capa intermedia. En la figura 4.2 se muestra $R(T)$ para un dispositivo de $5 \times 5 \mu m^2$. Según las características de la coexistencia de fases para películas delgadas de LCMO(40) (Capítulo 3), esta transición aislante-metal pone en evidencia la percolación de la fase FMM en la capa intermedia. Es decir que los electrodos FMM estarían conectados por filamentos FMM inmersos en una matriz aislante, como se esquematiza en la figura 4.3.

Para entender las características de la curva de la figura 4.2, hay que tener en cuenta que se está midiendo la resistencia de los electrodos FMM en serie con la capa intermedia y el contacto manganita-metal en el electrodo superior. Por lo tanto, a priori se podría esperar que alrededor de T_C ($x = 0.30$) se observe alguna irregularidad en $R(T)$. Sin embargo, es posible que la T_{MI} de los electrodos no sea apreciable debido a la diferencia de las resistividades de LCMO(30) y LCMO(40), como se discutirá en la sección 4.3.3. Por otro lado, la aparición de

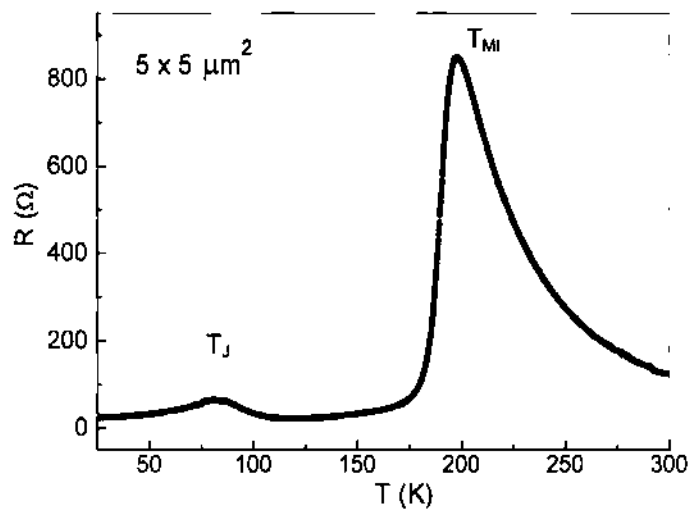


Figura 4.2. Resistencia (R) en función de la temperatura (T) para un dispositivo de $5 \times 5 \mu m^2$ de LCMO(30/40/30), sin campo magnético aplicado.

un segundo pico a temperaturas más bajas ($T_J \sim 80$ K) está asociado con efectos relacionados con el contacto manganita-metal en el electrodo superior. Estos efectos de la resistencia de contacto dependen tanto del metal utilizado como de los procesos de fabricación involucrados, y son descriptos en el Capítulo 5. En particular en los dispositivos estudiados en este Capítulo, se depositó Au in-situ durante el crecimiento de las películas para minimizar el efecto de la resistencia de contacto.

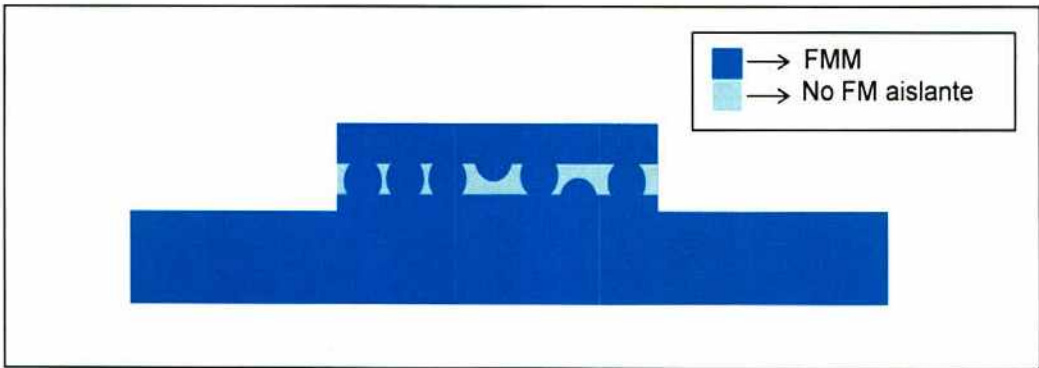


Figura 4.3. Esquema de del dispositivo de la tricapa LCMO(30/40/30) para $T > T_{MI}$. Representando los caminos percolativos de la fase FMM entre los electrodos de LCMO(30).

4.3.2. Resistencia en función del campo magnético en tricapas de LCMO(30/40/30).

Al estudiar la resistencia en función de campo magnético (B) de las tricapas para distintas temperaturas, todos los dispositivos mostraron un comportamiento cualitativamente equivalente. En esta sección se describirá lo obtenido en un dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, dejando las implicancias de la dependencia con el área del dispositivo para la sección siguiente.

En las figuras 4.4 (a), (b) y (c) se puede ver que en el rango de campo magnético explorado ($-550 \text{ mT} \leq B \leq 550 \text{ mT}$) todas las curvas de $R(B)$ mostraron la dependencia lineal característica de la magnetorresistencia colosal para $T < T_{MI}$. Mirando más en detalle se pueden distinguir tres regímenes distintos según el comportamiento a campos bajos.

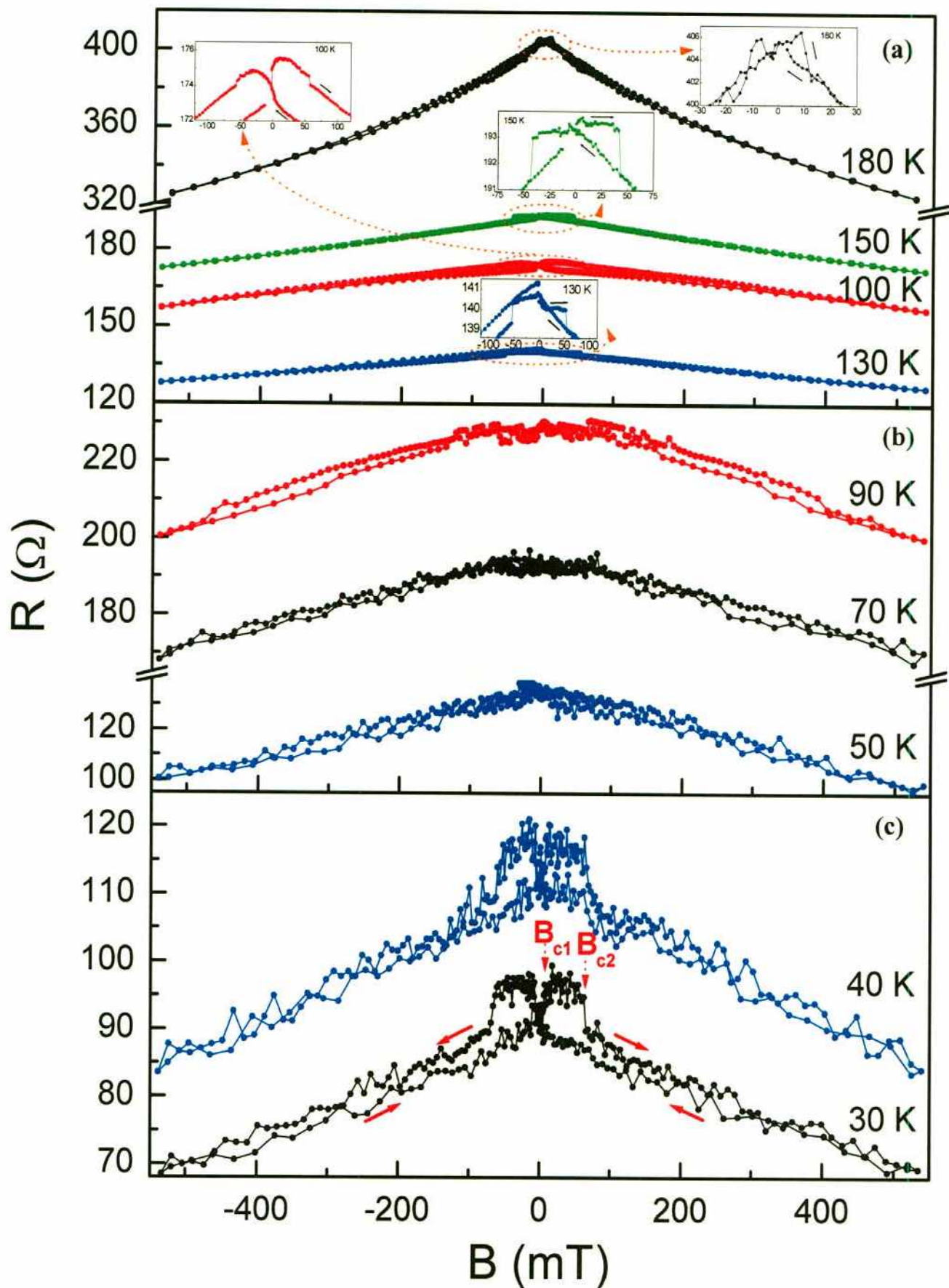


Figura 4.4. Resistencia (R) en función del campo magnético (B) para un dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de LCMO(30/40/30), medido a distintas temperaturas luego de enfriar con $B = 0$. Se distinguen tres regímenes para $R(B)$ en función de T . (a) $100 \text{ K} \leq T \leq 180 \text{ K}$, (b) $50 \text{ K} \leq T < 100 \text{ K}$ y (c) $T < 50 \text{ K}$.

En el rango de $100\text{ K} \leq T \leq 180\text{ K}$ (figura 4.4 (a)), $R(B)$ presenta a bajo campo una histéresis cualitativamente semejante a la obtenida para películas delgadas de un solo compuesto (figura 3.8 (c)). Sin embargo este comportamiento, que parecería estar asociado a un único campo coercitivo en la tricap, desaparece al disminuir la temperatura.

En la figura 4.4 (b) se muestra que en el intervalo $50\text{ K} \leq T < 100\text{ K}$ sólo está presente la dependencia asociada a la CMR. El segundo pico de $R(T)$ en T_J coincide con este intervalo de temperatura sugiriendo que los efectos de resistencia de contacto en el electrodo superior podrían estar apantallando la magnetorresistencia a campo bajo.

Para $T < 50\text{ K}$ (figura 4.4 (c)) se puede ver que al aplicar un campo magnético mucho mayor que el campo coercitivo (B_c) en un sentido para luego disminuirlo e invertirlo, la resistencia del dispositivo recorre diferentes estados. Primero presenta un salto abrupto a un estado de mayor resistencia en B_{c1} , manteniéndose aproximadamente constante hasta B_{c2} , donde disminuye bruscamente para seguir decreciendo suavemente en un estado reversible gobernado principalmente por la CMR.

En esta tesis nosotros profundizaremos en la comprensión del estado magnético de baja temperatura. Sería necesario un estudio más detallado si se quisiera comprender mejor lo que sucede en el rango de temperaturas $K > T >$ más altas ($180 - 50\text{ K}$).

4.3.3. Dependencia de la resistencia de las tricapas con el área de los dispositivos. Homogeneidad en la densidad de corriente.

La resistencia se puede estimar en función de la resistividad del material (ρ) y las dimensiones (área A y longitud L) de la muestra, como $R = \rho \cdot L / A$. Si la corriente es homogénea a través de dispositivos del mismo L , el producto de la resistencia por el área (RA) del dispositivo debería ser independiente de ésta última. Se puede ver en la figura 4.5 que esto no sucede, incluso para dispositivos del mismo tamaño.

Sin embargo, es posible que la diferencias observadas en la figura 4.5 se deban a la influencia de la resistencia de contacto en el electrodo superior. Una opción alternativa para independizarse del valor absoluto de R es comparar $\Delta RA = [RA(B) - RA(B = 0)]$ para distintas

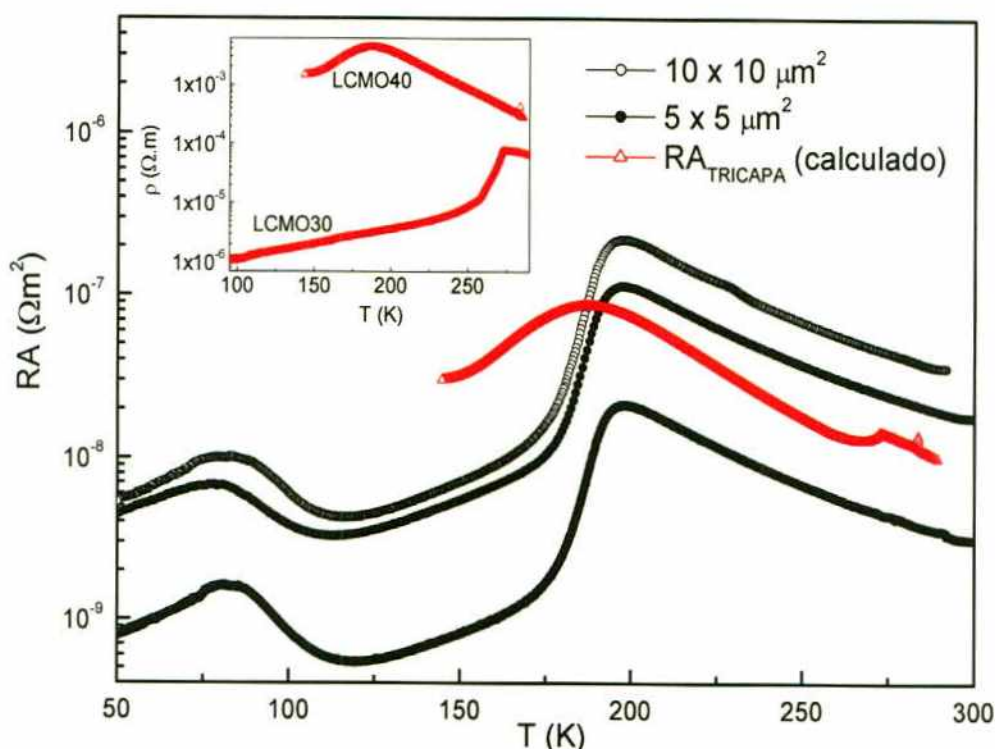


Figura 4.5. Resistencia-área (RA) en función de la temperatura para un dispositivo de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ y dos de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de LCMO(30/40/30), y RA calculado a partir de los espesores (20/20/50 nm) de estas tricapas. Inset: Resistividad (ρ) de LCMO(30) y LCMO(40) vs. T a partir de las cuales se calculó RA.

áreas, a partir de los resultados de $R(B)$ medidos a temperatura constante. Graficando de esta forma se pudo comprobar que el comportamiento de ΔRA a campos bajos es independiente del área del dispositivo para $A \leq 10 \times 10 \mu\text{m}^2$, como se puede ver en la figura 4.6 para $T = 25 \text{ K}$. Es decir que la diferencia entre el estado de baja resistencia ($B = 0$) y de alta resistencia ($|B_{c1}| < |B| < |B_{c2}|$) es un valor muy reproducible, no sólo entre diferentes barridos de temperatura y campo magnético para un mismo dispositivo, sino que se repite en todos los dispositivos medidos para $A \leq 10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de la misma de tricapa.

Las inhomogeneidades en la distribución de densidad de corriente dan lugar a artificios en las mediciones de magnetorresistencia en dispositivos de junturas túnel, como valores de magnetorresistencia mayores a los esperados o incluso inversión del signo de la resistencia de la junta.¹⁹ Van de Veerdonk *et al.*²⁰ estudiaron los efectos de distribución de corrientes en la magnetorresistencia de dispositivos de junturas túnel, calculando la distribución de la diferencia de potencial en el electrodo superior y la distribución de densidad de corriente en la junta, para un área de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Los problemas de

inhomogeneidades surgen cuando la resistencia de los electrodos se vuelve comparable a la resistencia de la juntura, esto depende principalmente de la resistencia de la juntura en sí misma, de la conductividad del material elegido para los electrodos y del área del dispositivo.^{19,20}

En la figura 4.5 también se puede ver el valor de RA calculado para una tricapa, considerando 70 nm de LCMO(30) en serie con 20 nm de LCMO(40). Para ello se utilizaron las resistividades de LCMO(30) y LCMO(40) medidas en dos películas delgadas de estos compuestos (ver inset figura 4.5). Lo primero que se puede ver es que a temperaturas bajas predomina la resistencia de la capa de LCMO(40) frente a la de LCMO(30), cumpliéndose las condiciones propuestas en las referencias [19] y [20] para densidad de corriente homogénea en dispositivos con este tipo de geometría. Este hecho, sumado a la independencia de ΔRA con el área para $A \leq 10 \times 10 \mu\text{m}^2$, indican que en las tricapas de menor área los resultados de $R(B)$ a temperaturas bajas no estarían afectados por inhomogeneidades en la densidad de corriente. Esto eleminaría sospechas sobre la posible existencia de artificios en la magnetorresistencia, aportando confiabilidad a los resultados obtenidos.

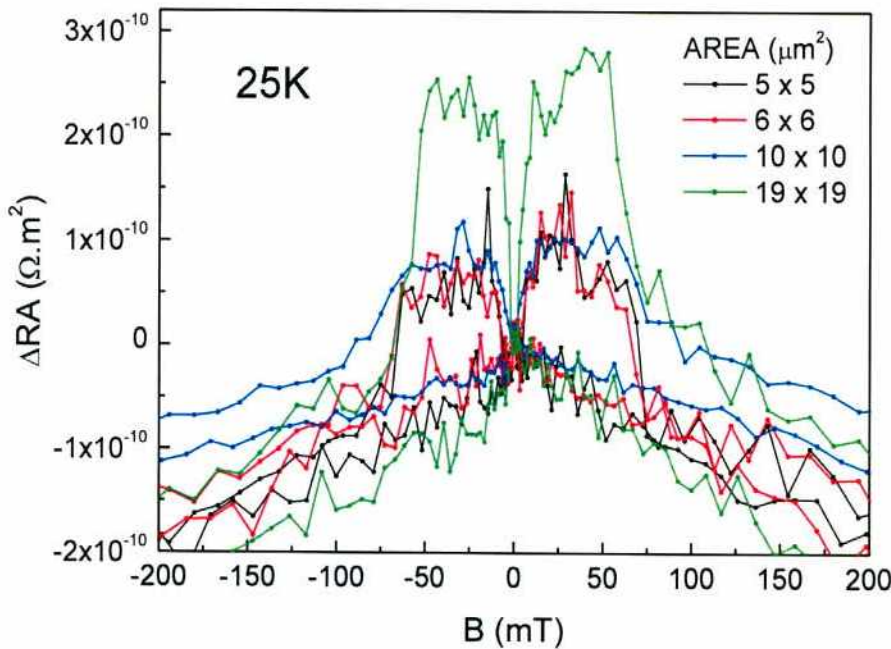


Figura 4.6. ΔRA en función de campo magnético de dispositivos con $5 \times 5 \mu\text{m}^2 \leq A \leq 19 \times 19 \mu\text{m}^2$ de LCMO(30/40/30), a 25 K.

4.3.4. Interpretación de los estados alta y baja resistencia en $R(B)$.

La figura 4.7 muestra la magnetización (M) en función del campo magnético medida a 10 K, para una película epitaxial de LCMO(30/40/30), de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ de superficie y (20 / 20 / 50) nm de espesor, la cual fue depositada junto con la película utilizada para fabricar los dispositivos. Al aumentar B , esta curva de histéresis presenta dos saltos abruptos en $|B_{c1}^M| = (4.0 \pm 0.5) \text{ mT}$ y $|B_{c2}^M| = (8.9 \pm 0.5) \text{ mT}$, y luego un comportamiento suave hasta la saturación. Se sabe que en películas delgadas el campo coercitivo (B_c) aumenta al disminuir el espesor de la película,⁹ entonces $|B_{c1}^M|$ y $|B_{c2}^M|$ deberían corresponder a los campos coercitivos de los electrodos inferior y superior respectivamente. No se puede garantizar que una película de dimensiones milimétricas se comporte como un monodominio magnético, así que no es una sorpresa que la magnitud de los saltos sea menor a la magnetización de saturación de cada capa ($1.0 \mu_B/\text{Mn}$ para la lámina inferior y $2.4 \mu_B/\text{Mn}$ para la lámina superior, comparada con $3.7 \mu_B/\text{Mn}$ calculado para LCMO(30)). Pero estos resultados y su interpretación son coherentes con resultados obtenidos en tricapas con LCMO(41) en la capa intermedia (los cuales se describirán en la sección 4.4.2), donde la magnitud de los saltos se corresponde muy

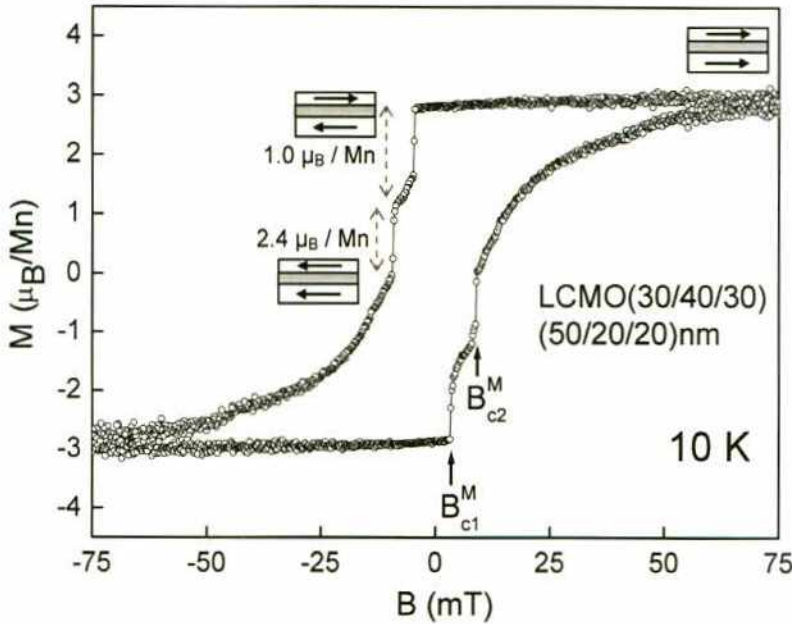


Figura 4.7. Magnetización (M) en función B medida en una película LMO(30/40/30) a 10 K, enfriado sin campo magnético.

bien con el valor esperado.²¹ Sin embargo, la magnetización de saturación M_s de la película ($\sim 3 \mu_B/Mn$) es menor que la esperada si todo el material estuviera orientado FM ($M_s^{Bulk} = 3.68 \mu_B/Mn$). Esta diferencia se originaría principalmente en la lámina intermedia de LCMO(40), que no se ordena completamente FM debido a la coexistencia de fases (Capítulo 3).

Comparando los resultados de $R(B)$ de la figura 4.4 (c) con los de $M(B)$ de la figura 4.7, se pueden corresponder cualitativamente los saltos que aparecen en ambos gráficos. Sin embargo, los valores de B_c parecen incrementarse en las mediciones de transporte eléctrico ya que $|B_{c1}| > |B_{c1}^M|$ y $|B_{c2}| \gg |B_{c2}^M|$, hecho que se puede atribuir a los procesos involucrados en la microfabricación de los dispositivos. En particular, el método de remoción de material utilizado para definir las mesetas produce un daño en la cristalinidad de la superficie expuesta, favoreciendo el anclaje de dominios ferromagnéticos. Esto ya ha sido reportado para dispositivos de junturas túnel magnéticas fabricados mediante los mismos procesos²² y algunos de estos efectos ya han sido discutidos en en Capítulo 3. En este tipo de dispositivos esto se da principalmente en la superficie de la pista del electrodo inferior y en las paredes laterales de la meseta. Como consecuencia de ello $|B_{c1}| > |B_{c1}^M|$ para la lámina inferior, pero el efecto de la rugosidad en los bordes del electrodo superior hace que $|B_{c2}| \gg |B_{c2}^M|$.

La asociación de los valores de campo en los que se producen los saltos con los valores de campo coercitivo de cada uno de los electrodos sugiere la aparición de distintas configuraciones magnéticas de las láminas de LCMO(30) en función del rango de campo magnético aplicado, que se describen en los esquemas de las figuras 4.7 y 4.8. Es decir que variando B se puede alternar entre la configuración paralela y antiparalela de los electrodos, que se corresponden con los estados de máxima y mínima conductividad respectivamente para la corriente polarizada en espín, al igual que sucede en un dispositivo de juntura túnel.^{23,22}

En las junturas túnel, el desacople FM entre los electrodos se logra con la presencia de una barrera aislante no-FM. En nuestras tricapas, el estado antiparalelo es posible gracias a la capa intermedia de LCMO(40), que estaría debilitando el acople FM entre las láminas de LCMO(30), sin perder la continuidad de material FMM entre los electrodos.²⁴ La cantidad de fracción FMM ($\sim 50\%$ a 50K) en la capa de LCMO(40) supera ampliamente los límites percolativos.^{25,26} En estas tricapas la percolación de la fase FMM se confirma a partir de la

presencia de la transición metal-aislante en las mediciones de $R(T)$. En el Capítulo 3 se mostró que la combinación de la coexistencia de fases y la geometría CPP en dispositivos de composición única, permitía que se manifieste el débil acople magnético presente entre las regiones FMM.

Es posible obtener tanto el estado de alta como de baja resistencia en $B = 0$, dependiendo de cómo se lleve a cabo el ciclo de histéresis. En el inset de la figura 4.8 se muestra el resultado de realizar ciclos de histéresis con $|B_{c1}| < |B| < |B_{c2}|$, luego de saturar la muestra aplicando $|B_{c2}| \ll |B|$. Estos resultados confirman la correlación entre los estados de

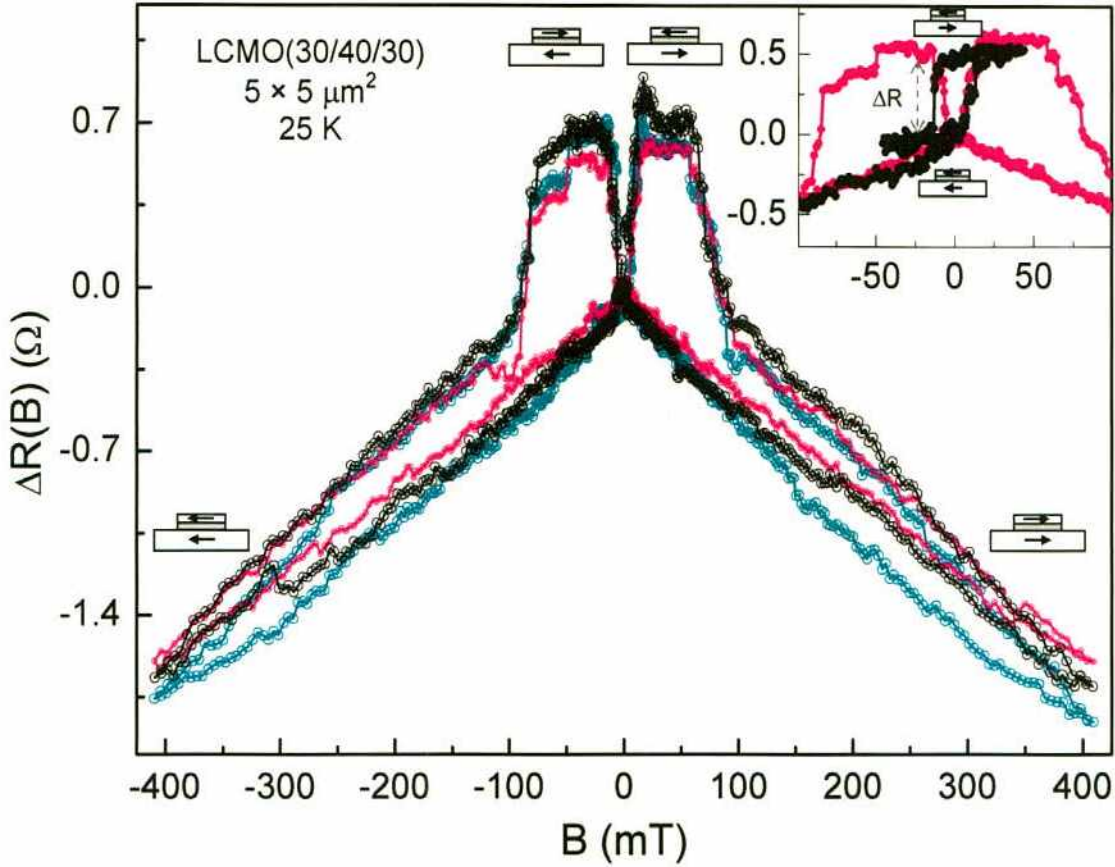


Figura 4.8. $\Delta R(B) = [R(B) - R(0)]$ a 25 K, para un dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de LCMO(30/40/30) con (50/20/20) nm de espesor. Las curvas (negro, magenta y cyan) fueron medidas en distintas rutinas de enfriado, poniendo en evidencia la repetibilidad de la respuesta magnetorresistiva de estos dispositivos. Graficar $\Delta R(B)$ en lugar de $R(B)$ facilita esta comparación, eliminando pequeñas diferencias ($< 5\%$) debidas a relajaciones de la estructura, etc. originados por el ciclado en T . Los esquemas describen las distintas configuraciones magnéticas que aparecen en $R(B)$. Inset: La curva negra fue medida saturando previamente el dispositivo con +400 mT, y barriendo luego un ciclo con $|B_1| < |B| < |B_2|$. $\Delta R(B = 0)$ es atribuido a las distintas configuraciones magnéticas en $B = 0$.

conducción y magnéticos del sistema. Al ciclar B bajo estas condiciones, se mantiene fija la orientación del electrodo superior y se varía sólo la orientación de la pista de LCMO(30), alternando de esta forma entre los estados paralelo y antiparalelo (baja y alta resistencia) en $B = 0$. Los estados de conducción de ambas configuraciones mostraron ser estables durante un intervalo de al menos ~ 90 minutos de medición. Se puede determinar la resistencia de los dos estados magnéticos del sistema en las mismas condiciones experimentales ($B = 0$), encontrándose que difieren en $\Delta R = (0.7 \pm 0.2) \Omega$.

La conducción entre los electrodos FMM se desarrolla a través de filamentos FMM en una matriz no-FM aislante. En el estado paralelo ambas láminas de LCMO(30) y las regiones FM de la capa de LCMO(40) están orientadas paralelas al campo magnético aplicado (figura 4.9 (a)). Cuando las láminas de LCMO(30) están dispuestas antiparalelas entre sí, el sentido de la magnetización debe girar en forma continua a lo largo de los filamentos FMM que conectan los electrodos ferromagnéticos, creándose paredes de dominio FM (figura 4.9 (b)). Entonces ΔR estaría asociado con la resistencia de las paredes de dominio que aparecen localizadas en la capa intermedia de LCMO(40) en el estado antiparalelo.

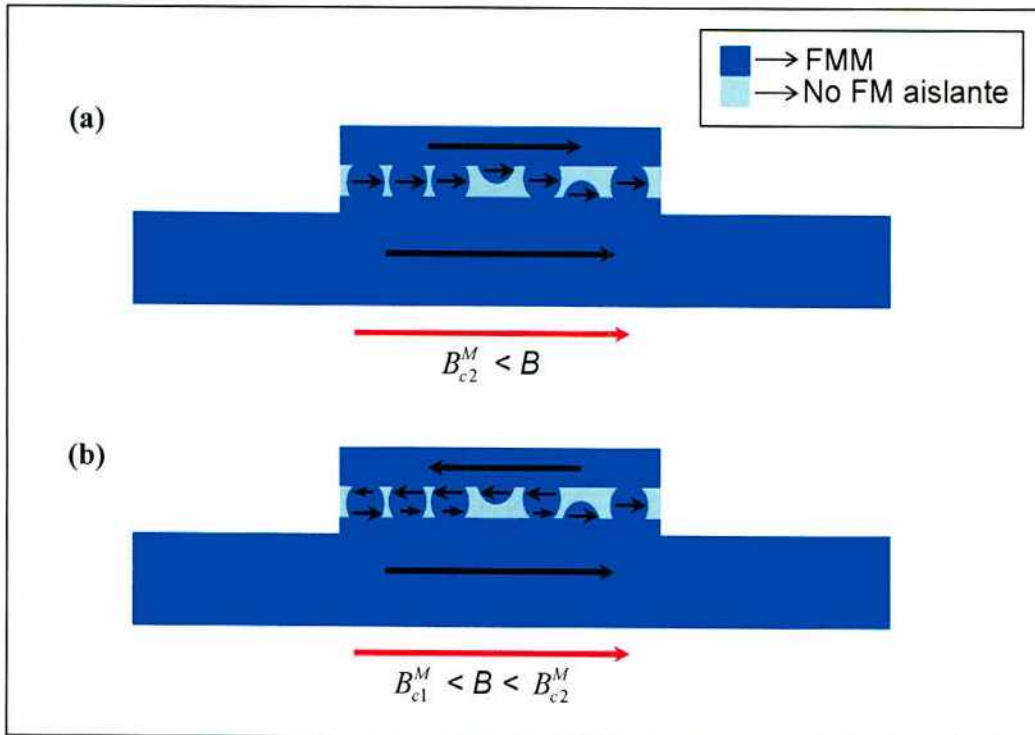


Figura 4.9. Esquema mostrando las configuraciones magnéticas que se sugieren para los dispositivos de tricapas en los estados de (a) electrodos paralelos y alta resistencia, y (b) electrodos antiparalelos y baja resistencia.

4.4. Tricapas LCMO(30/41/30).

Sabemos que en películas delgadas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ el porcentaje de fracción FM (y consecuentemente las propiedades eléctricas y magnéticas) es muy sensible a pequeñas variaciones en el dopaje de Ca.²⁶ Teniendo en cuenta que en LCMO(41) se profundiza la coexistencia de fases dado que tiene menor fracción FM que LCMO(40), pero aún presenta transición metal-aislante en $R(T)$, fabricamos nuevos dispositivos con LCMO(41) en lugar de LCMO(40). Además, como $\rho_{LCMO(41)} > \rho_{LCMO(40)}$, esta elección mejoraba las condiciones para la homogeneidad de la distribución de corrientes, según se discutió en la sección 4.3.1. En la sección anterior se sugirió que la diferencia entre el estado de alta y baja resistencia en $R(B)$, obtenido la tricapa de LCMO(30/40/30), se podía deber a la aparición de paredes de dominio. En ese caso la resistencia de estas paredes podría depender de la geometría.²⁷ Con esta idea, en las tricapas de LCMO(30/41/30) se decidió estudiar también la dependencia con el espesor (δ) de la capa intermedia, creciendo tricapas de 20 / δ / 50 nm con $\delta = 10, 20$ y 40 nm. Para poder identificar las contribuciones de los distintos efectos que aparecían en las tricapas, se midió la resistencia en función de B y T para una película de LCMO(30/41/30) con $\delta = 20$ nm. La resistencia de los dispositivos fue medida en configuración CPP y la de la película (sin dispositivos en ella) en CIP.

4.4.1. Características generales del transporte eléctrico en tricapas de LCMO 30/41/30.

Los dispositivos fabricados a partir de películas de tricapas de LCMO(30/41/30), mostraron cualitativamente el mismo comportamiento que las tricapas de LCMO(30/40/30). En la figura 4.10 se puede ver la resistencia en función de la temperatura para tres dispositivos de $5 \times 5 \mu m^2$ con distinto δ y una película de tricapa de LCMO(30/41/30) con $\delta = 20$ nm. Al igual que para las tricapas de LCMO(30/40/30), todas las $R(T)$ de los dispositivos presentan un primer pico en T_M que se puede interpretar como la transición aislante-metal de la tricapa y un segundo pico, en $T_J < T_M$, asociado con el contacto manganita-metal del electrodo superior (ver Capítulo 5). Sin embargo, en el caso de la película medida CIP aparece

un único pico asociado a T_{MI} , confirmando que el pico en T_I en los dispositivos está relacionado con el contacto en el electrodo superior.

Según se discutió en la sección 4.3.1, la homogeneidad en la distribución de la densidad de corriente depende tanto de la relación entre la resistencia de los electrodos y la resistencia de la capa intermedia, como del área del dispositivo. Al igual que para los dispositivos de LCMO(30/40/30), y ayudado por el hecho de que $\rho_{LCMO(41)} > \rho_{LCMO(40)}$, la resistencia de los electrodos es mucho menor que la de la capa intermedia de LCMO(41) a temperaturas bajas y ΔR_A es independiente del área del dispositivo para $A \leq 10 \times 10 \mu m^2$ en las mediciones de $R(B)$. Basándose en estos argumentos, y teniendo en cuenta que todos los dispositivos de LCMO(30/41/30) se comportaron cualitativamente igual, para estas tricapas el análisis se centrará en los resultados obtenidos en dispositivos de $5 \times 5 \mu m^2$.

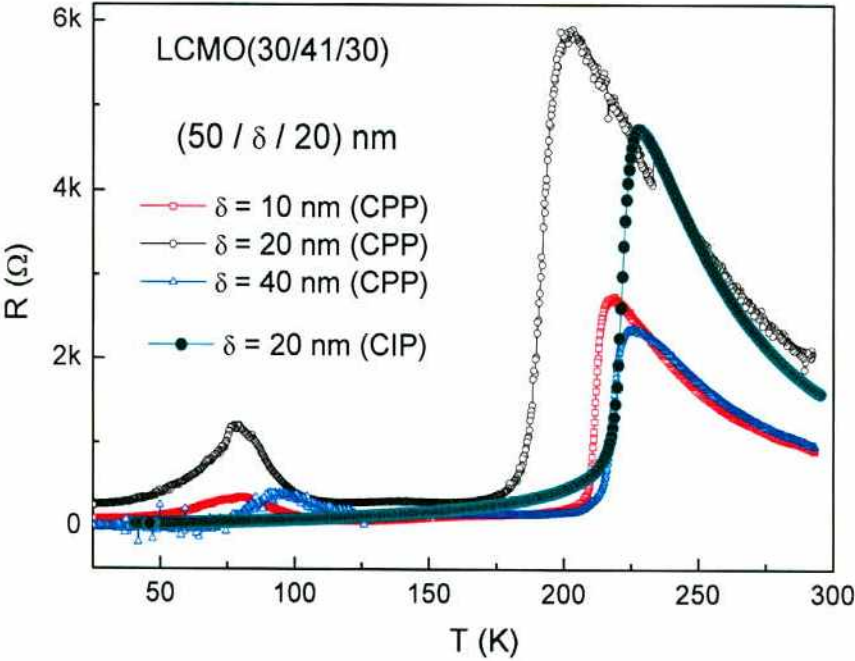


Figura 4.10. Resistencia en función de la temperatura para tres dispositivos de LCMO(30/41/30) y $5 \times 5 \mu m^2$ (y por ende medidos en configuración CPP) cuyos espesores son 20 / δ / 50 nm, con $\delta = 10, 20$ y 40 nm, comparadas con $R(T)$ de una película de LCMO(30/41/30) con $\delta = 20$ nm, medida en configuración CIP.

4.4.2. Resistencia CIP y magnetización en función del campo magnético en películas de LCMO(30/41/30).

En la figura 4.11 (a) se muestra $M(B)$ medida a 50 K de una película de LCMO(30/41/30) y (50/20/20) nm. Al igual que para la tricapa de LCMO(30/40/30), la magnetización de saturación no alcanza el valor máximo esperado si toda la tricapa estuviese orientada ($M_s^{Bulk} = 3.67 \mu_B/Mn$) y se pueden identificar claramente los campos coercitivos $|B_{c1}^M|$ y $|B_{c2}^M|$ de las láminas inferior y superior de LCMO(30). Pero en este caso la magnitud de ambos saltos se corresponden muy bien con los volúmenes de las respectivas láminas de LCMO(30). Entonces la diferencia observada entre M_s de la tricapa y M_s^{Bulk} se debería a que sólo una fracción de la capa intermedia de la tricapa es FM. Es decir que el material que

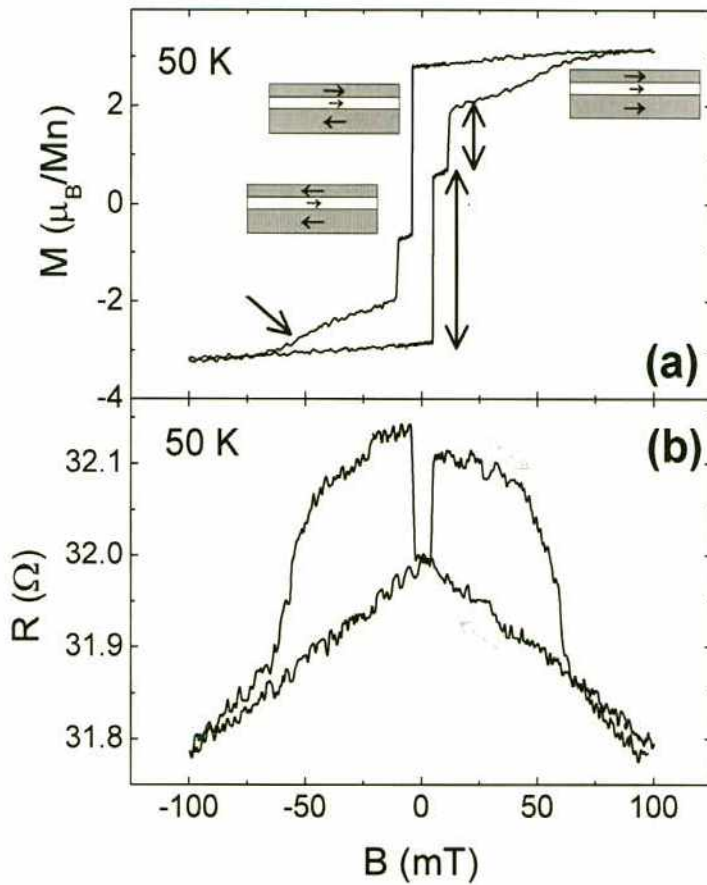


Figura 4.11. (a) $M(B)$ y (b) $R(B)$ medida en configuración CIP, de una película de LCMO(30/41/30) de (20/20/50) nm de espesor obtenidas a 50 K.

faltaría orientarse correspondería principalmente a la fase no-FM de la lámina intermedia. Además puede observarse también en estas mediciones que luego de invertir completamente la lámina superior de LCMO(30), para $|B| > |B_{c2}^M|$, hay una cantidad de material que se sigue orientando antes de llegar a la saturación. Esto sugeriría que $|B_c|$ de las islas FM de la lámina intermedia es mayor que $|B_{c2}^M|$. En los esquemas de la figura 4.11 (a) se representan las distintas configuraciones magnéticas de las capas de LCMO(30) y LCMO(41) que se infieren de $M(B)$.

Esta interpretación de los resultados de magnetización se corroboró con mediciones de transporte eléctrico realizadas aplicando la corriente paralela al plano, simplemente midiendo resistencia a cuatro puntas por medio de cuatro contactos sobre la película a la que se le había medido magnetización.²¹ La curva de $R(B)$ medida a 50 K (figura 4.11 (b)) muestra que al invertir B , luego de aplicar $|B| > |B_{c2}^M|$ tal que tanto las láminas de LCMO(30) como las regiones FM de LCMO(40) estén todas paralelas a B , aparece un incremento abrupto de la resistencia para un valor de B que coincide con $|B_{c1}^M|$ y se correspondería con la inversión de la lámina inferior. Este estado de alta resistencia generado por la configuración antiparalela de las capas de LCMO(30) casi no se modifica cuando $|B| > |B_{c2}^M|$, situación en la cual las dos capas de LCMO(30) están paralelas. Este comportamiento se podría explicar si los filamentos FM que conectan las dos capas FMM se mantienen antiparalelas a B , porque en ese caso la corriente no podría fluir de la capa superior hacia la capa inferior de LCMO(30), a pesar de tener la misma orientación magnética. Sólo al comenzar a orientarse la capa intermedia con B , según se ve en $M(B)$, empezaría a disminuir la resistencia suavemente, de la misma forma que aumenta $M(B)$, lo que permitiría que gradualmente aumenten los canales de conducción de corriente polarizada en espín hacia la lámina inferior, aumentando la conductividad de la película. Una vez que $M(B)$ alcanza la saturación, $R(B)$ se vuelve reversible. Se puede decir entonces que la conducción CIP en estas películas de tricapas está gobernada por la respuesta magnetorresistiva del estado de coexistencia de fases de la lámina de LCMO(41). Esto explicaría la notable similitud de la forma de $R(B)$ con los resultados obtenidos para los dispositivos de CPP de LCMO(40) descriptos en el Capítulo anterior.

En la figura 4.12 se compara la magnetización en función del campo magnético a 50 K para las películas de LCMO(30/41/30), para $\delta = 10, 20$ y 40 nm en la capa intermedia. Las

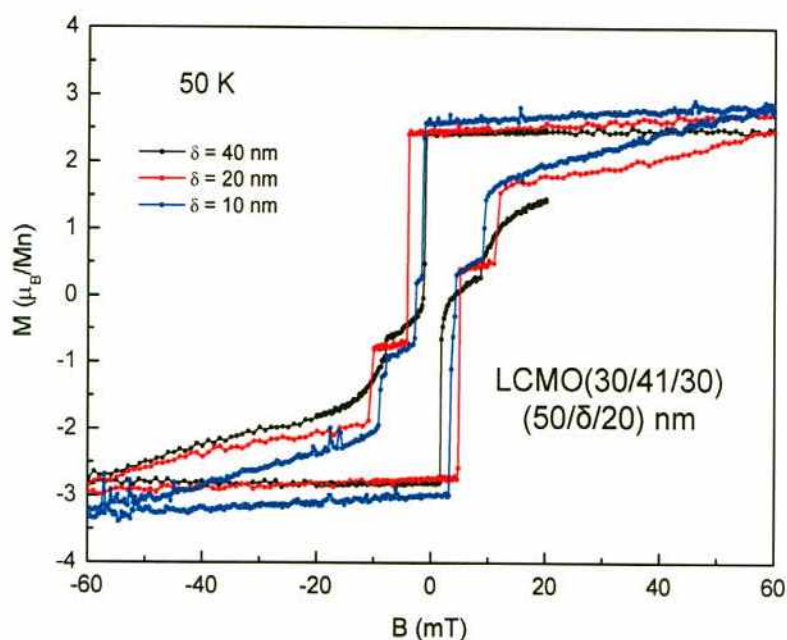


Figura 4.12. Magnetización en función del campo magnético a 50 K de las tricapas LCMO(30/41/30), cuyos espesores son 20 / δ / 50 nm con $\delta = 10, 20$ y 40 nm.

tres películas presentan características muy similares. Los valores de $|B_{c1}^M|$ y $|B_{c2}^M|$ correspondientes a la inversión de las láminas de LCMO(30) se pueden ver en la Tabla 4.2. Teniendo en cuenta los distintos factores que pueden influir en estos resultados, se puede decir que en los tres casos $|B_{c1}^M|$ y $|B_{c2}^M|$ son comparables entre sí y con los valores obtenidos para la tricapa de LCMO(30/40/30). Para los tres espesores de la lámina intermedia de la tricapa LCMO(30/41/30), la magnitud de los saltos se corresponde con 50 nm y 20 nm de LCMO(30) respectivamente. Estos resultados sugieren que los campos coercitivos son independientes tanto del espesor como de la fracción FM de la capa intermedia para $40 \leq x \leq 41$, cuyo rol parecería ser simplemente el de debilitar el acoplamiento FM entre los electrodos.

LCMO(30/x/30)	δ (nm)	$ B_{c1}^M $ (mT)	$ B_{c2}^M $ (mT)
41	10	2.2 ± 0.5	8.3 ± 0.5
41	20	4.3 ± 0.5	10.5 ± 0.5
41	40	1.3 ± 0.5	8.2 ± 0.5
40	20	4.0 ± 0.5	8.9 ± 0.5

Tabla 4.2. Comparación de los campos coercitivos de las láminas LCMO(30) inferior y superior ($|B_{c1}^M|$ y $|B_{c2}^M|$) según el espesor y la composición de la capa intermedia de las tricapas, medidos a 50 K para LCMO(30/41/30) y a 10 K para LCMO(30/40/30).

4.4.3. Resistencia en función del campo magnético en dispositivos de LCMO(30/41/30).

El escenario descrito en 4.4.2 para el transporte eléctrico de las tricapas se simplifica al pasar de medir resistencia en una película CIP a los dispositivos CPP. La razón principal sería el incremento de los campos coercitivos de las láminas de LCMO(30), como consecuencia de los procesos de fabricación de los dispositivos. De la misma forma que en los dispositivos de LCMO(30/40/30), al hacerse $|B_{c2}| \gg |B_{c2}^M|$, el campo coercitivo del electrodo superior se incrementa lo suficiente como para que todas las regiones FM de la capa intermedia hayan rotado paralelas al campo antes que éste (o lo sumo girarían solidarios al mismo, si también sufrieron efectos de anclajes en los bordes de la meseta). Al pasar de medir CIP a CPP se manifiestan más abruptamente los estados de alta y baja resistencia (correspondientes a las configuraciones magnéticas antiparalela y paralela) en $R(B)$. Entonces, a diferencia de lo que sucede con las películas de tricapas medidas en configuración CIP, el transporte se verá dominado principalmente por las configuraciones paralela y antiparalela de los electrodos.

Al medir la resistencia en función de campo magnético de los dispositivos de LCMO(30/41/30) se encontró que su comportamiento era cualitativamente igual al obtenido para los dispositivos de LCMO(30/40/30). En la figura 4.13 se presenta $R(B)$ medida a 25 K en dispositivos de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ y $\delta = 10, 20$ y 40 nm. En los tres casos se pueden identificar los estados de alta y baja resistencia, que como se discutió anteriormente, estarían asociados con las configuraciones magnéticas paralelas y antiparalelas de los electrodos. También se puede ver que B_{c1} y B_{c2} no dependen en forma apreciable del espesor de la lámina del medio ni, comparando con la tricapa de LCMO(30/40/30) de la figura 4.8, de la composición de la capa intermedia en el rango $40 \leq x \leq 41$. Estos resultados aportan consistencia a los argumentos a favor de que B_{c1} y B_{c2} son los campos coercitivos de las capas de LCMO(30).

Por otro lado, se puede apreciar en la figura 4.13 que la diferencia entre los dos estados de resistencia, aumenta con la disminución de δ . Al igual que para la tricapa de LCMO(30/40/30), las resistencias de las dos configuraciones magnéticas son estables en el tiempo a campo nulo, como se muestra en el inset izquierdo de la figura 4.13 para el caso de $\delta = 10$ nm, permitiendo calcular ΔR de manera apropiada.

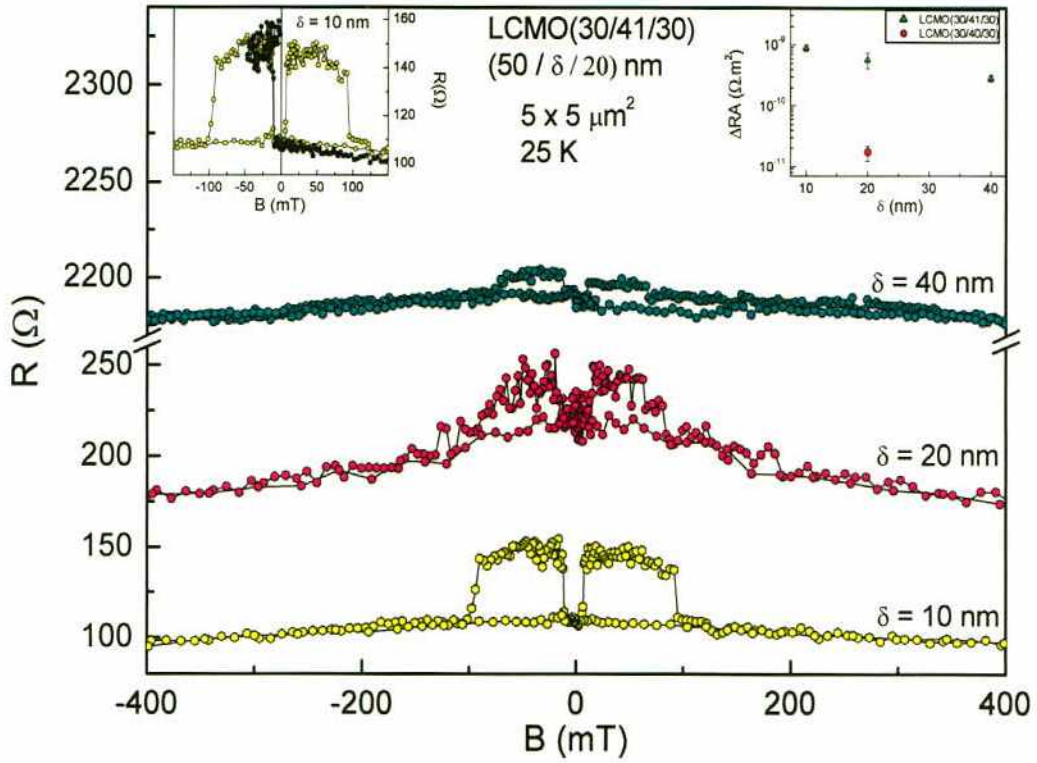


Figura 4.13. $R(B)$ a 25 K, para tres dispositivos de LCMO(30/41/30) y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, cuyos espesores son $20 / \delta / 50$ nm con $\delta = 10, 20$ y 40 nm. Inset izquierda: Ciclo asimétrico (círculos negros llenos) de $R(B)$ a 25 K ($500 \text{ mT} \rightarrow -46 \text{ mT} \rightarrow 0 \text{ mT}$) comparado con uno simétrico ($\pm 500 \text{ mT}$) para el mismo dispositivo de $\delta = 10$ nm. Se pueden apreciar los dos estados de resistencia correspondientes a las configuraciones magnéticas paralelas y antiparalelas en $B = 0$. Inset derecha: Producto de la diferencia entre los estados de alta y baja resistencia y el área FM efectiva ΔRA en función de δ , para los dispositivos de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de LCMO(30/41/30) (triángulos verdes) y LCMO(30/40/30) (círculo rojo).

4.5. Discusión sobre la relación entre el estado de coexistencia de fases y la resistencia de paredes de dominios.

Como se sugirió para las tricapas de LCMO(30/40/30) en la sección 4.3.4, ΔR entre el estado de alta y baja resistencia se podría atribuir a la resistencia de paredes de dominios FM. Estas paredes de dominios serían creadas y destruidas en la lámina intermedia al alternar entre las configuraciones magnéticas antiparalela y paralela de los electrodos. En este marco parecería fundamental la coexistencia de fases submicrométricas en la capa intermedia para promover el debilitamiento del acople FM entre los electrodos, como ya se discutió en el Capítulo 3 para dispositivos CPP de LCMO(40).

El acople magnético entre dos láminas FMM en función del espesor de una capa intermedia no-FM ha sido ampliamente estudiado, ya sea esta capa aislante o metálica, para dispositivos de juntura túnel²² o magnetorresistencia gigante^{28,9} respectivamente. En ambos casos hay una relación de compromiso para la elección del espesor de la capa intermedia, tal que permita el desacople FM de los electrodos sin que los portadores de carga pierdan su polarización de espín al atravesarla. En la geometría CPP la conservación de la polarización de espín está condicionada por la longitud de difusión de espín (ℓ) de los portadores en la capa intermedia,²⁹ los espesores utilizados para la misma suelen estar en el rango de ~ 1 nm a 6 nm.

Dado que en nuestras tricapas $\delta \geq 10$ nm, la aparición de los estados alta y baja resistencia en $R(B)$ asociados a los estados magnéticos de los electrodos sugiere que el transporte entre ellos se debería dar a través de material FMM tal que sea posible conservar la proyección de espín de los portadores. No se puede deducir a priori simplemente de la aparente independencia de los campos coercitivos de las láminas de LCMO(30), observada en las mediciones de $M(B)$ (figura 4.12), la naturaleza magnética de la lámina intermedia. Sin embargo, la presencia de una componente FM adicional en $M(B)$ pone en evidencia el carácter parcialmente FM de esta capa (~ 50 % de su volumen). Además, según los resultados de $R(B)$, aún con $\delta = 40$ nm se puede evidenciar la diferencia resistiva entre los dos estados magnéticos de los electrodos. Estos resultados sugieren fuertemente que el acople FM entre las láminas de LCMO(30) sólo se debilita como consecuencia de la separación de fases de la capa intermedia pero está lejos de desaparecer completamente.

Teniendo en cuenta el porcentaje de fase FM para LCMO(40) y LCMO(41), según se puede ver en el diagrama de fases de la figura 3.3 y el porcentaje de fracción FM que se da en la Tabla 3.1 para LCMO(40) y LCMO(41), se puede estimar el área FM efectiva del dispositivo que interviene en la conducción de un electrodo al otro y a partir de ella calcular ΔRA para los tres espesores de las tricapas de LCMO(41) y la tricapa de LCMO(40). En el inset derecho de la figura 4.13 se puede ver que ΔRA no sólo se incrementa al usar LCMO(41) en vez de LCMO(40) sino que presenta una dependencia con δ , sugiriendo que la resistencia de las paredes de dominios serían sensibles a las condiciones geométricas impuestas en los dispositivos.

En dispositivos de paredes de dominios laterales de LCMO(30), Mathur *et al.*¹⁸ encontraron que el producto resistencia-área de las paredes de dominio es $RA \sim 10^{-13} \Omega m^2$.

Dado que este valor es varios órdenes de magnitud mayor que lo predicho según la teoría de doble intercambio para manganitas ferromagnéticas, se propuso que el incremento de la resistencia se podía deber a la aparición de alguna estructura mesoscópica de coexistencia de fases, como por ejemplo la nucleación de una fase aislante localizada en el centro de la pared.¹³ Estas especulaciones cobran aún más fuerza si se tiene en cuenta que en nuestro caso $RA \geq 10^{-11} \Omega m^2$ para todas las tricapas estudiadas, donde se sabe que el compuesto de la capa intermedia es favorable a la coexistencia de fases (presentándose en el Capítulo 4 evidencias de ello).^{24,26} La conductividad de una barrera aislante se puede evidenciar a partir de la exploración de curvas corriente-tensión ($i-v$), como sucede en dispositivos de juntura túnel cuya respuesta no-ohmica es bien conocida.⁷ En nuestras tricapas, las caracterizaciones $i-v$ mostraron una respuesta lineal en el rango explorado, no manifestando huellas de la presencia de material aislante en las regiones conductoras de las tricapas.

Alternativamente hay que considerar la posibilidad de la presencia de constricciones geométricas en las paredes de dominio. Teniendo en cuenta que la fase FM en las películas de LCMO(40) se desarrolla en islas de ~ 30 nm, los filamentos percolativos en las tricapas estarían gobernados por estos tamaños característicos, lo que resultaría en paredes de dominio constreñidas lateralmente. S. J. Lloyd *et al.*³⁰ midieron el ancho de una pared natural de dominios FM en LCMO(30) obteniendo ~ 38 nm. La comparación de este valor con el espesor de la lámina intermedia en las tricapas, $10 \text{ nm} \leq \delta \leq 40 \text{ nm}$, sugiere que además en el ancho de la pared se estaría imponiendo una constricción vertical.

P. Bruno³¹ demostró teóricamente que la imposición de constricciones geométricas en las paredes de dominios FM puede ser responsable de un incremento de la resistencia eléctrica de la pared. Este es el caso de la magnetorresistencia obtenida en contactos puntuales Ni-Ni de dimensiones atómicas.¹² Con esta motivación también en manganitas se ha estudiado la MR de paredes de dominio con nanoconstricciones geométricas, reportándose $RA \sim 10^{-11} \Omega m^2$ y $2.5 \cdot 10^{-13} \Omega m^2$ en $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$.^{16,17} En las figuras 4.14 (a) y (b) se pueden ver las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de los dispositivos utilizados en dichos trabajos. Dado que en particular este compuesto no presenta separación de fases, el incremento en la resistencia de las paredes de dominios solo sería atribuible a las nanoconstricciones.

Dentro de este contexto se podría explicar cualitativamente el incremento de ΔRA con la disminución de δ para las tricapas de LCMO(30/41/30) que se muestra en el inset derecho

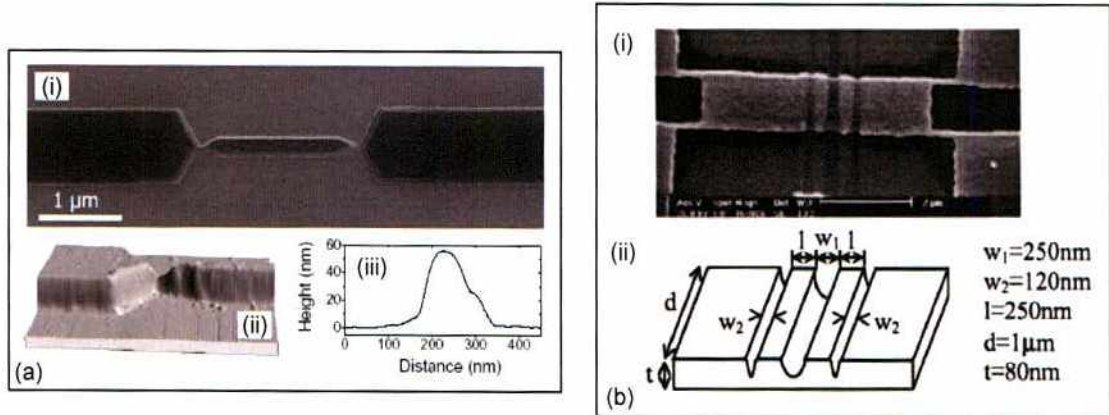


Figura 4.14. (a) y (b) Ejemplos de dos dispositivos de películas epitaxiales $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ con nanoconstricciones geométricas fabricadas atacando la película con iones de Ar, con el objeto de medir la resistencia de paredes de dominios. Reproducidos de las referencias [16] y [17] respectivamente. (a.i) Imágenes de SEM, (a.ii) y (a.iii) perfil AFM. (b.i) Imagen SEM y (b.ii) esquema de un puente micrométrico.

de la figura 4.13. Al disminuir δ se produciría una mayor constricción de las paredes de dominio FM que se estarían formando en la capa intermedia de las tricapas con un consecuente aumento de su resistencia.

Del mismo modo, sería de esperar que para las dos tricapas, $\text{LCMO}(30/40/30)$ y $\text{LCMO}(30/41/30)$, los valores de ΔR_A obtenidos fueran comparables para un mismo espesor de la capa intermedia, como es el caso de $\delta = 20\text{ nm}$. Sin embargo, para la tricapa $\text{LCMO}(30/40/30)$, ΔR_A es siempre menor que los valores obtenidos para $\text{LCMO}(30/41/30)$. Este hecho podría sugerir que la disminución de la fracción FM, al pasar de $\text{LCMO}(40)$ a $\text{LCMO}(41)$ en la capa intermedia, vendría asociada a una mayor constricción lateral de las paredes. Es decir, una menor sección transversal en los caminos percolativos que unen los electrodos de $\text{LCMO}(30)$. Otra posible explicación podría ser una sobrestimación del área efectiva FM, ya que esta estimación supone que todo el volumen FM está percolando. Este argumento en $\text{LCMO}(40)$ es razonable porque el diámetro de las islas FM es comparable con el espesor de la lámina intermedia. Pero en el caso de $\text{LCMO}(41)$ serían necesarios estudios microscópicos para comprender esta diferencia. Más aún, inspirados en el trabajo de K. Szot *et al.* en el que modifican la resistencia de dislocaciones locales mediante CAFM, en estas tricapas se podría actuar localmente sobre los filamentos FMM y sensor el estado magnético y de conducción utilizando técnicas como CAFM o AFM.³²

Los dispositivos diseñados para medir las propiedades de transporte eléctrico de paredes de dominios FM, como los que se pueden ver en las figuras 4.14 (a) y (b), son

fabricados generalmente a partir de películas epitaxiales en las cuales se define el dispositivo y las nano-constricciones utilizando diferentes procesos de microfabricación que incluye alguna técnica de remoción de material. En particular una de las más usadas es el ataque con iones de Ar, cuyos efectos sobre la magnetorresistencia fueron ya discutidos a lo largo de esta Tesis. Estos procesos producen una degradación de la superficie expuesta material. Esto incluye los bordes del dispositivo, haciendo que sea difícil determinar las dimensiones efectivas de la pared de dominio, hecho que complica la interpretación e incluso la repetibilidad de los resultados. A diferencia de ellos, en nuestros dispositivos de tricapas obtenemos $\Delta RA \geq 10^{-11} \Omega m^2$ en estructuras cristalinas continuas de dimensiones micrométricas. Es difícil comprender la magnitud y las dependencias de los efectos encontrados sin considerar la formación de nano-estructuras en la capa intermedia. Estos resultados nos llevan a concluir que gracias al fenómeno de separación de fases en manganitas habríamos logrado la formación de nanoestructuras funcionales a los requisitos de nuestros dispositivos dentro de un cristal continuo sin afectar el material involucrado. Estaríamos entonces en presencia de una “tercera forma”³³ de aproximarse a la nanotecnología, transversal a las convencionales “de arriba hacia abajo” (*top-down*) y “de abajo hacia arriba” (*bottom-up*) utilizadas actualmente.

Referencias

- ¹ S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- ² M. Jullière, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
- ³ J. S. Moodera y L. R. Kinder, *J. Appl. Phys.* **79**, 4727 (1996).
- ⁴ M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich y J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- ⁵ J. -H. Park, E. Vescovo, H. -J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh y T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- ⁶ J. Z. Sun, L. Krusin-Elbaum, P. R. Duncombe, A. Gupta y R. B. Laibowitz, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1769 (1997).
- ⁷ M. -H Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd y M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* **61**, R14905 (2000).
- ⁸ M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître y A. Fert *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- ⁹ M. Granada, *Transporte polarizado en espín en nanoestructuras magnéticas a base de manganitas*, Tesis de Doctorado en Física, Universidad Nacional de Cuyo (2007).
- ¹⁰ S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- ¹¹ D. A. Allwood, G. Xiong, C. C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit, R. P. Cowburn, *Science* **309**, 1688 (2005).
- ¹² N. García, M. Muñoz, Y. -W. Zhao, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2923 (1999).
- ¹³ N. D. Mathur y P. B. Littlewood, *Solid State Comm.* **119**, 271 (2001).

- ¹⁴ N. D. Mathur, G. Burnell, S. P. Isaac, T. J. Jackson, B. -S. Teo, J. L. MacManus-Driscoll, L. F. Cohen, J. E. Evetts y M. G. Blamire, *Nature (London)* **387**, 266 (1997).
- ¹⁵ U. Rüdiger, J. Yu, L. Thomas, S. S. P. Parkin y A. D. Kent, *Phys. Rev. B* **59**, 11914 (1999).
- ¹⁶ T. Arnal, A. V. Khvalokvskii, M. Bibes, Ph. Lecoeur, A.-M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, *cond-mat/0610338*.
- ¹⁷ J. Wolfman, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Raveau, C. Vieu, E. Cambriel, A. Cornette y H. Launois, *J. Appl. Phys.* **89**, 6955 (2001).
- ¹⁸ N. D. Mathur, P. B. Littlewood, N. K. Todd, S. P. Isaac, B. -S. Teo, D. -J. Kang, E. J. Tarte, Z. H. Barber, J. E. Evetts y M. G. Blamire, *J. Appl. Phys.* **86**, 6287 (1999).
- ¹⁹ J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair y R. Meservey, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 708 (1996).
- ²⁰ R. J. M. van de Veerdonk, J. Nowak, R. Meservey, J. S. Moodera y W. J. M. de Jorge, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2839 (1997).
- ²¹ L. E. Hueso, L. Granja, P. Levy, N. D. Mathur, *J. Appl. Phys.* **100**, 23903 (2006).
- ²² M. -H. Jo, N. D. Mathur, M. G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2722 (2002).
- ²³ L. Granja, , L. E. Hueso, D. Sánchez, J. L. Prieto, P. Levy y N. D. Mathur, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0605341v2>.
- ²⁴ C. Israel, L. Granja, T. M. Chuang, L. E. Hueso, D. Sánchez, J. L. Prieto, P. Levy, A. de Lozanne y N. D. Mathur, trabajo enviado (2007).
- ²⁵ M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong, *Nature* **399**, 560 (1999).
- ²⁶ D. Sánchez, L. E. Hueso, L. Granja , P. Levy y N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142509 (2006).
- ²⁷ P. Bruno, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2425 (1999).
- ²⁸ S. S. P. Parkin, N. More K. P. Roche *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
- ²⁹ A. Fert, T. Valet y J. Barnas, *J. Appl. Phys.* **75**, 6693 (1994).
- ³⁰ S. J. Lloyd, N. D. Mathur, J. C. Loudon y P. A. Midgley, *Phys. Rev. B* **64**, 172407 (2001).
- ³¹ P. Bruno, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2425 (1999).
- ³² K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer y R. Waser, *Nat. Materials* **5**, 312 (2006).
- ³³ N. D. Mathur y P. Littlewood, *Nature Materials* **3**, 207 (2004).

Capítulo 5

Propiedades de Transporte Eléctrico de las Interfaces Manganita/Metal

En este capítulo se presenta un estudio de las propiedades de transporte eléctrico de las junturas $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{metal}$ y $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{metal}$, donde los metales explorados fueron Au, Ag y Ti. Se discute especialmente la modificación de las características superficiales de la manganita en la interfaz con respecto a las del bulk, y la influencia del metal utilizado en la junta.

5.1. Motivación

En los últimos años el interés ha estado enfocado en comprender diferentes efectos que involucran heterojunturas de óxidos complejos, especialmente óxidos de perovskitas. Dentro de este escenario dominado por los óxidos complejos, estos efectos han sido indudablemente relacionados con el rol de las interfaces, explorándose las propiedades de transporte eléctrico de interfaces muy diversas: óxido-metal, óxido-semiconductor, óxido-superconductor, etc. El interés puesto en ellos abarca desde posibles aplicaciones,

principalmente inspirados en el efecto de memoria inducida por pulsos eléctricos (EPIRS)^{1,2} y la rectificación en las características corriente-tensión ($i-v$),³ hasta simplemente una mejor caracterización de la resistencia de contactos⁴ con el fin de mejorar la eficiencia de los dispositivos.

En particular en este trabajo la incursión en el estudio de las interfaces manganita/metal fue motivado por los resultados obtenidos en los dispositivos fabricados a partir de películas delgadas epitaxiales de tricapas de manganitas, descritos en el Capítulo 4. En la figura 5.1 se compara la resistencia (R) en función de la temperatura (T) de dos dispositivos de tricapas cuyos contactos tienen procesos distintos. En un caso se atacó levemente la superficie de la manganita con iones de Ar (con la intención de dejar expuesta una superficie limpia) antes de depositar el Au, mientras que en el otro caso se depositó el Au *in-situ* inmediatamente después de crecer la tricapa. Como consecuencia de la configuración CPP con que se medía la resistencia de los dispositivos de tricapas, era inevitable medir la resistencia de contacto del electrodo superior en serie con la resistencia del dispositivo. La aparición de un segundo pico en $R(T)$, a temperaturas menores a la transición aislante-metal

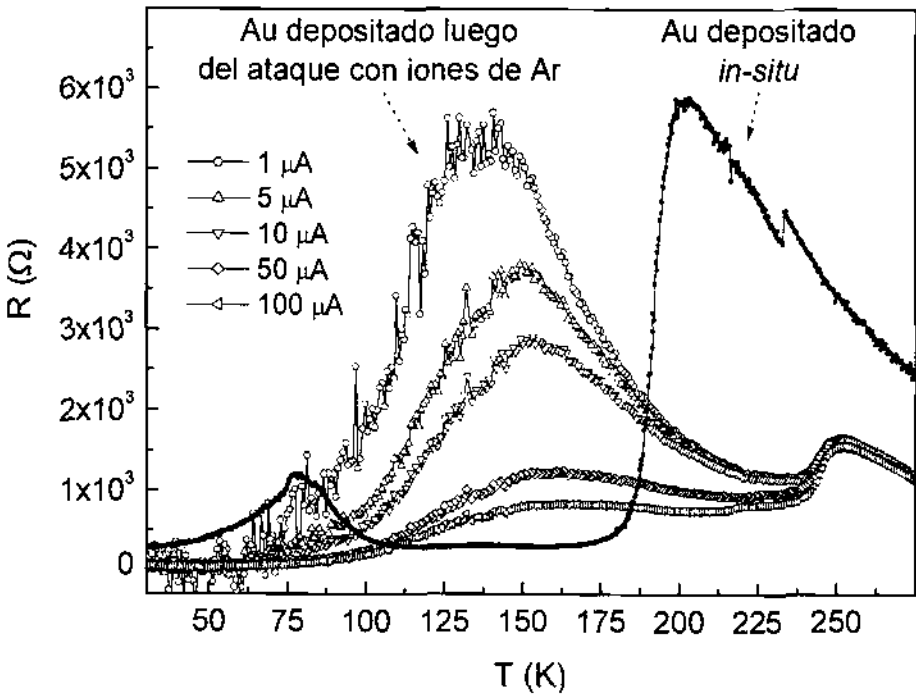


Figura 5.1. Resistencia en función de la temperatura para dispositivos de tricapas de manganitas (LCMO(30/41/30)). Se comparan los resultados obtenidos para un dispositivo ($12 \times 12 \mu\text{m}^2$) cuya superficie fue atacada con iones de Ar antes de depositar el Au en los contactos con otro ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) al que se le depositó Au *in-situ*. (Notar que el valor absoluto de R depende del tamaño de los dispositivos). El ataque con iones de Ar, no sólo incrementa la magnitud del pico a bajas temperaturas, sino que provoca una respuesta no óhmica del dispositivo.

de la tricapa, muestra que las propiedades de transporte son dramáticamente afectadas por las características de los contactos. Resultados similares habían sido reportados por Plecenik *et al.*⁵, para LaMnO_3 asociando el segundo pico a la transición de metal-aislante de una capa de manganita desoxigenada localizada en la interfaz de contacto con Al.

En este marco surgió la motivación de profundizar en el estudio de las interfaces óxido-metal. Con este fin fabricamos entonces dispositivos basados en películas delgadas de óxidos de manganeso ($\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ y $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$) y tres metales distintos (Au, Ag y Ti). Estos dispositivos se realizaron utilizando una geometría apropiada para estudiar en forma directa las propiedades de la juntura.

Los compuestos $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ y $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ presentan características muy distintas que son actualmente bien conocidas. $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ (LCMO(30)) tiene una transición ferromagnética-metálica a paramagnética-aislante en $T_C \sim 250$ K, y presenta magnetorresistencia colosal en el estado ferromagnético.⁶ Por otro lado $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (PCMO(33)) es aislante desarrollando un estado de orden de carga para $T_{co} < 220$ K y antiferromagnético para $T_N < 140$ K.⁷ En las figuras 1.3 y 1.6 del Capítulo 1 se muestran los diagramas de fases para ambos compuestos en bulk.

En este capítulo presentamos los resultados obtenidos en dispositivos de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{metal}$ y $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{metal}$. En estos dispositivos el metal de la juntura fue depositado *in-situ* con la idea de optimizar la calidad de la juntura. Se midieron las propiedades de transporte eléctrico de las junturas en función de la temperatura, y también del campo magnético (B) para $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{metal}$. En ambos casos se encontró que la manganita cercana a la interfaz tiene propiedades bien distintas a las del bulk, presentando una dependencia con la capacidad de oxidación de los metales usados en las junturas. Estas diferencias fueron atribuidas principalmente a la presencia de vacancias de oxígeno en la manganita interfacial.

5.2. Detalles experimentales.

Las películas de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ y $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ fueron crecidas epitaxialmente por ablación láser sobre sustratos de NGO (001), con un espesor de ~ 80 nm. Posteriormente

una lámina de ~ 50 nm de metal (Au, Ag y Ti) se depositó *in-situ* también por ablación láser. En los casos de Ag y Ti, se le depositó una segunda lámina de Au mediante el mismo procedimiento, para evitar la exposición de estos metales al aire.

A partir de las películas de metal/LCMO(30)/NGO y metal/PCMO(33)/NGO se fabricaron dispositivos con una geometría típicamente conocida como *punto de Kelvin*, esquematizada en la figura 5.2. La configuración de contactos descrita en la figura 5.2 permitió medir directamente la resistencia a cuatro terminales de la junta que se quería estudiar.

El área de las interfaces en los dispositivos varió desde $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ a $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Se pudo medir separadamente también la resistencia de la pista de manganita a dos terminales para poder discriminar los efectos de la junta de los del *bulk*.

Todas las técnicas experimentales involucradas, tanto en la fabricación de las muestras como en los métodos de medición, fueron explicadas detalladamente en el Capítulo 2.

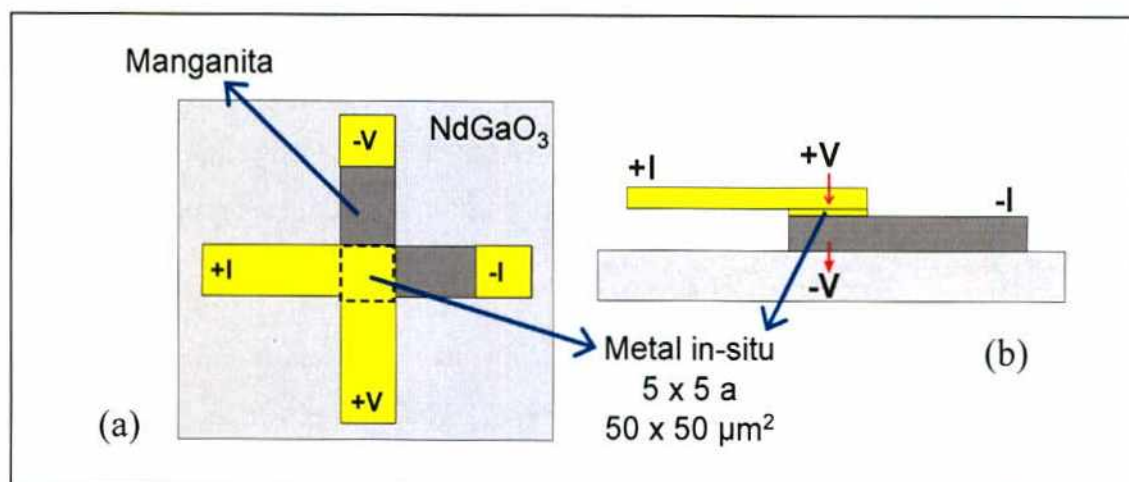


Figura 5.2 Esquema del dispositivo utilizado para estudiar las interfaces manganita/metal, vista de frente (a) y perfil (b), indicando la ubicación de los electrodos y la interfaz.

5.3. Interfaz $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ /Metal.

5.3.1. Propiedades eléctricas de las interfaces $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ /Metal en función de la temperatura.

En primer lugar se estudió la resistencia de la junta $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ /Metal en función de la temperatura. Teniendo en cuenta que era posible obtener una respuesta no óhmica de la interfaz, todas las mediciones se hicieron midiendo la diferencia de potencial en la junta ($V_{JUNTURA}$) a corriente (i) constante. Entonces la resistencia de la junta ($R_{JUNTURA}$) se definió como $R_{JUNTURA}(T) = V_{JUNTURA}(T) / i$.

Las figuras 5.3 (a), (b) y (c) muestran $R_{JUNTURA}(T)$ de las interfaces de mayor y menor área medidas ($50 \times 50 \mu m^2$ y $5 \times 5 \mu m^2$ respectivamente) para los tres metales estudiados (Au, Ag y Ti). En cada caso se comparan también con la resistencia intrínseca ($R_{INTRINSECA}$) medida a dos terminales en la pista de manganita. $R_{INTRINSECA}(T)$ presenta un solo pico, que corresponde a la transición aislante-metal (T_{MI}) del compuesto y coincide con uno de los picos de $R_{JUNTURA}(T)$. Sin embargo, además de la transición en T_{MI} , en $R_{JUNTURA}(T)$ se puede observar un segundo pico a una temperatura menor (T_J) para los tres metales. Dicha T_J ocurre en 180 K, 175 K y 50 K para Au, Ag y Ti respectivamente, mostrando una fuerte dependencia con el metal usado.

Con respecto al área (A) de la junta, T_J es independiente de la misma. Sería de esperar que si A sólo afecta la densidad de corriente (j), como sucede en un régimen óhmico donde $RA = R_{JUNTURA} \times A = V_{JUNTURA} / j$, tampoco RA dependa de A . Por el contrario, en la figura 5.4 se ve que esto no sucede. Este efecto se podría interpretar como una respuesta intrínsecamente no óhmica de la junta, o una distribución inhomogénea de j a través de la junta determinada por las características de este tipo de dispositivos.⁸ Esto último es difícil de determinar pero se puede disminuir el efecto al disminuir el área de la junta. Todas las características descritas indicarían que la aparición del segundo pico en $R_{JUNTURA}(T)$ estaría directamente relacionada con la interfaz $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ /Metal.

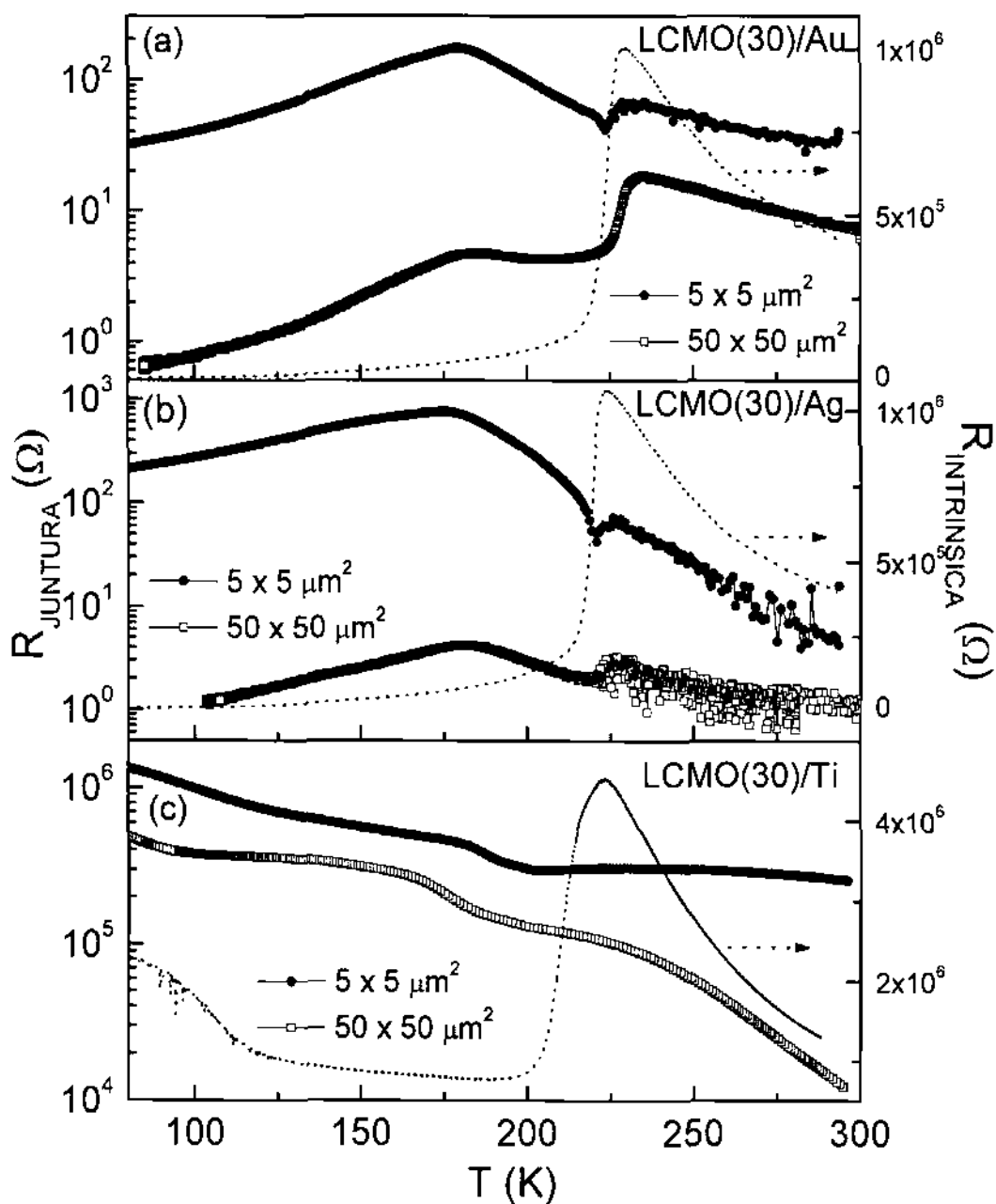


Figura 5.3. $R_{JUNTURA}$ en función de la temperatura de dos dispositivos de distinto tamaño ($5 \times 5 \mu m^2$ y $50 \times 50 \mu m^2$) para las tres juntas estudiadas: (a) LCMO(30)/Au, (b) LCMO(30)/Ag y (c) LCMO(30)/Ti. En los tres casos se compara también la resistencia de la pista de LCMO(30) medida en los dispositivos a dos terminales ($R_{INTRINSECA}$) en función de T .

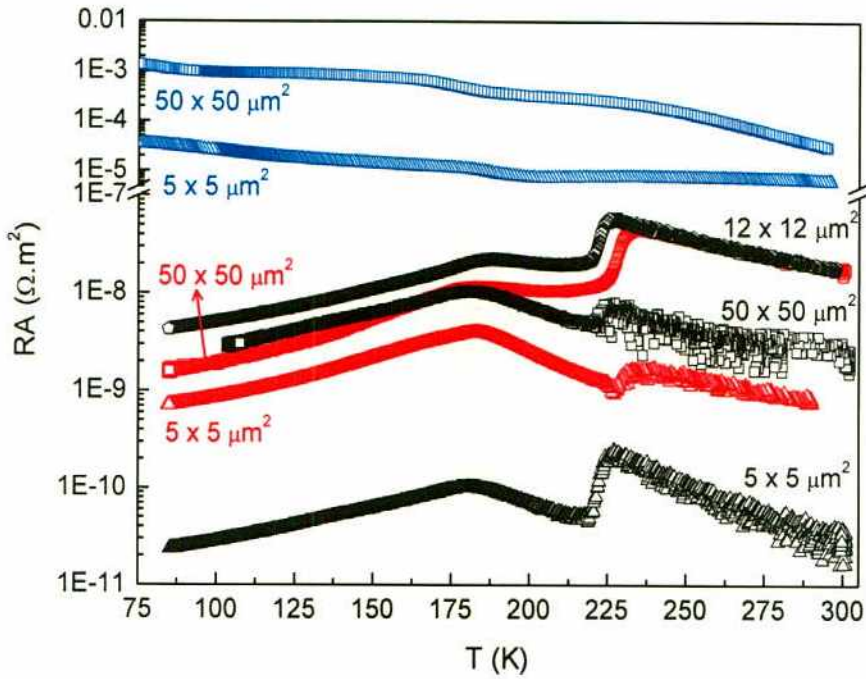


Figura 5.4. RA en función de la temperatura ($RA = R_{\text{JUNTURA}} \times \text{área del dispositivo}$) comparando dispositivos de distintos tamaños para las tres junturas LCMO(30)/Au (rojo), LCMO(30)/Ag (negro) y LCMO(30)/Ti (azul).

La superficie de un cristal implica una ruptura de la simetría que inducirá cambios electrónicos, magnéticos y geométricos, y deberían entonces influir sobre los parámetros de orden de las transiciones de fases. Fluctuaciones intrínsecas en la composición de la superficie en películas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$,⁹ y la presencia de Mn^{2+} (directamente relacionado con vacancias de oxígeno) en la superficie de $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$,¹⁰ han sido observadas con técnicas alta resolución para la caracterización superficial mediante difracción de electrones y rayos X. Los cambios estructurales superficiales producidos por variaciones en la terminación de la superficie deberían afectar sus propiedades electrónicas y magnéticas, como determinaron teóricamente Pruneda *et al.*¹¹ en $La_{0.70}Sr_{0.30}MnO_3$. Una evidencia de las diferencias que pueden surgir entre las propiedades superficiales y de volumen en una muestra fue reportada por Dulli *et al.*¹², quienes midieron $T_{MI} \approx 240$ K en la superficie de una película de $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ en contraste con $T_{MI} \approx 370$ K para el *bulk* de la misma muestra. En este contexto es de esperar que las propiedades electrónicas y magnéticas de la manganita en la interfaz $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ /metal difieran de las de volumen. La aparición del segundo pico a

temperaturas bajas en $R_{JUNTURA}(T)$ podría asociarse con la transición metal-aislante de la manganita localizada en la interfaz, que al igual que en la referencia [12] se desarrolla a temperaturas menores que la T_{MI} del *bulk*. En la (figura 5.1) se muestra cómo se ve afectado el transporte de esta juntura al ser atacada la superficie de la manganita con iones de Ar, manifestando la sensibilidad de la interfaz a los procesos a los que se expone a la muestra.

En la interfaz $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ /metal, tanto el incremento de la magnitud de $R_{JUNTURA}$ como la depresión de T_J siguen la secuencia $Au \rightarrow Ag \rightarrow Ti$, coincidiendo con la dependencia de la sensibilidad de estos metales a la oxidación. La capa de metal en contacto con la manganita podría estar oxidándose a expensas del oxígeno disponible en la manganita. Como consecuencia de la aparición de esta capa de metal oxidado, se estaría localizando también en la interfaz una capa de $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_{3-\delta}$ con deficiencias de oxígeno (δ). Resultados similares fueron observados previamente en junturas de $LaMnO_{3-\delta}/Al$, donde la presencia de Al_2O_3 fue confirmada por XPS,⁵ y mediciones de resistencia a dos terminales de $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ policristalina con electrodos de Au y Ag depositados *ex-situ*.¹³

En los óxidos de manganeso la presencia de vacancias de oxígeno afecta las propiedades de transporte ya que modifica la relación Mn^{+3}/Mn^{+4} . En particular para $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_{3-\delta}$ disminuyen T_C y T_{MI} con el contenido de oxígeno, volviéndose no-FM y aislante para cantidades de oxígeno suficientemente bajas.¹⁴ Entonces el pico ancho en T_J se podría atribuir a una distribución de transiciones metal-aislante de la capa de

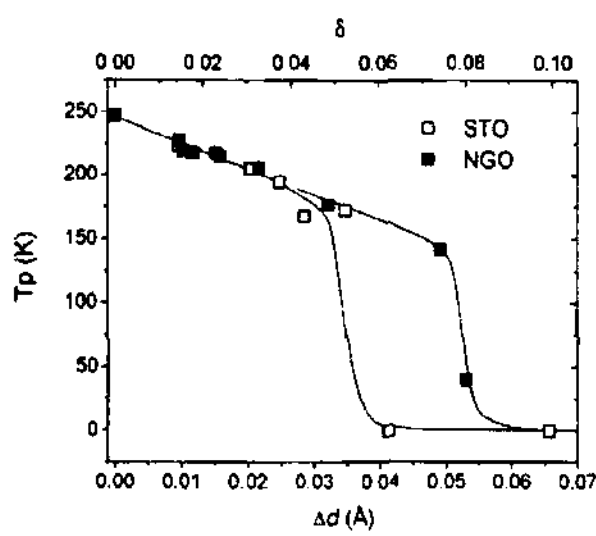


Figura 5.5. Dependencia de la temperatura de transición aislante-metal (T_p) con la variación del parámetro de red pseudo-cúbico Δd , obtenido al desoxigenar la muestra en películas delgadas epitaxiales de $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3-\delta}$ crecidas sobre sustratos de $SrTiO_3$ (STO) y NGO. Las vacancias de oxígeno δ se estimaron a partir de Δd . Resultados reproducidos de J. R. Sun *et al.*[14]

METAL	T_J	δ
Au	180 K	~ 0.05
Ag	175 K	~ 0.05
Ti	50 K	~ 0.08

Tabla 5.1. A partir de los máximos de $R_{JUNTURA}(T)$ se estimó T_J para los tres tipos de junturas LCMO(30)/metal. Relacionando T_J con T_F en la figura 5.5, se estimó el valor de δ para $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_{3-\delta}$ en la interfaz con cada metal.

$\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ desoxigenada localizada en la interfaz.⁵ Teniendo en cuenta la dependencia de T_C con el contenido de oxígeno para películas delgadas epitaxiales de $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ /NGO (figura 5.5),¹⁴ en la Tabla 5.1 estimamos un valor promedio de δ en la interfaz según T_J , determinando las vacancias de oxígeno necesarias para producir las variaciones apreciadas en las propiedades de transporte de la juntura.

5.3.2. Caracterización corriente-tensión de las interfaces $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{Metal}$.

Con el fin de comprender los mecanismos de transporte eléctrico en las interfaces LCMO(30)/metal, se estudiaron las características de la relación corriente-tensión ($i-v$) en diferentes condiciones. Para ello se midieron curvas $i-v$ a distintas temperaturas y la diferencia de potencial para distintas corrientes en función de la temperatura, tanto para la juntura como para la pista de manganita, confirmando que esta última era óhmica en todo el rango de temperaturas y corrientes estudiados.

En la figura 5.6 se presenta $R_{\text{JUNTURA}}(T)$ para distintas corrientes, medida en las tres interfaces estudiadas en dispositivos de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, y también $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ para la juntura LCMO(30)/Ti (inset figura 5.6 (c)). Todas las corrientes fueron medidas secuencialmente mientras se enfriaba la muestra, aplicando para cada medición de T la secuencia de corrientes desde la máxima a la mínima. Lo primero que se puede ver es que especialmente para la Ag y el Ti, el comportamiento no es completamente óhmico. Para Au y Ag la diferencia es poco apreciable, y para Ag se profundiza alrededor T_J (figuras 5.6 (a) y (b)). Por el contrario, $R_{\text{JUNTURA}}(T)$ es muy dependiente de la corriente aplicada para la juntura de Ti, presentando un comportamiento fuertemente no óhmico y asimétrico con respecto al sentido de la corriente. Mientras que para $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ la asimetría es especialmente apreciable en un intervalo de temperaturas que contiene a T_{MI} y T_J (inset figura 5.6 (c)), el carácter rectificador de las junturas para $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ se evidencia en todo el rango de temperaturas medido (figura 5.6 (c)). En la juntura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ se destaca la aparición de una fuerte fluctuación de $R_{\text{JUNTURA}}(T)$ para corrientes negativas para $T < 100$ K. Estas inestabilidades parecen alternar entre dos estados de conducción para $i \leq -2 \mu\text{A}$ a temperaturas bajas, predominando el de mayor conducción al aumentar la corriente. Además si se comparan las respuestas de ambos dispositivos ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$ y $50 \times 50 \mu\text{m}^2$) en términos de la densidad de corriente, se puede

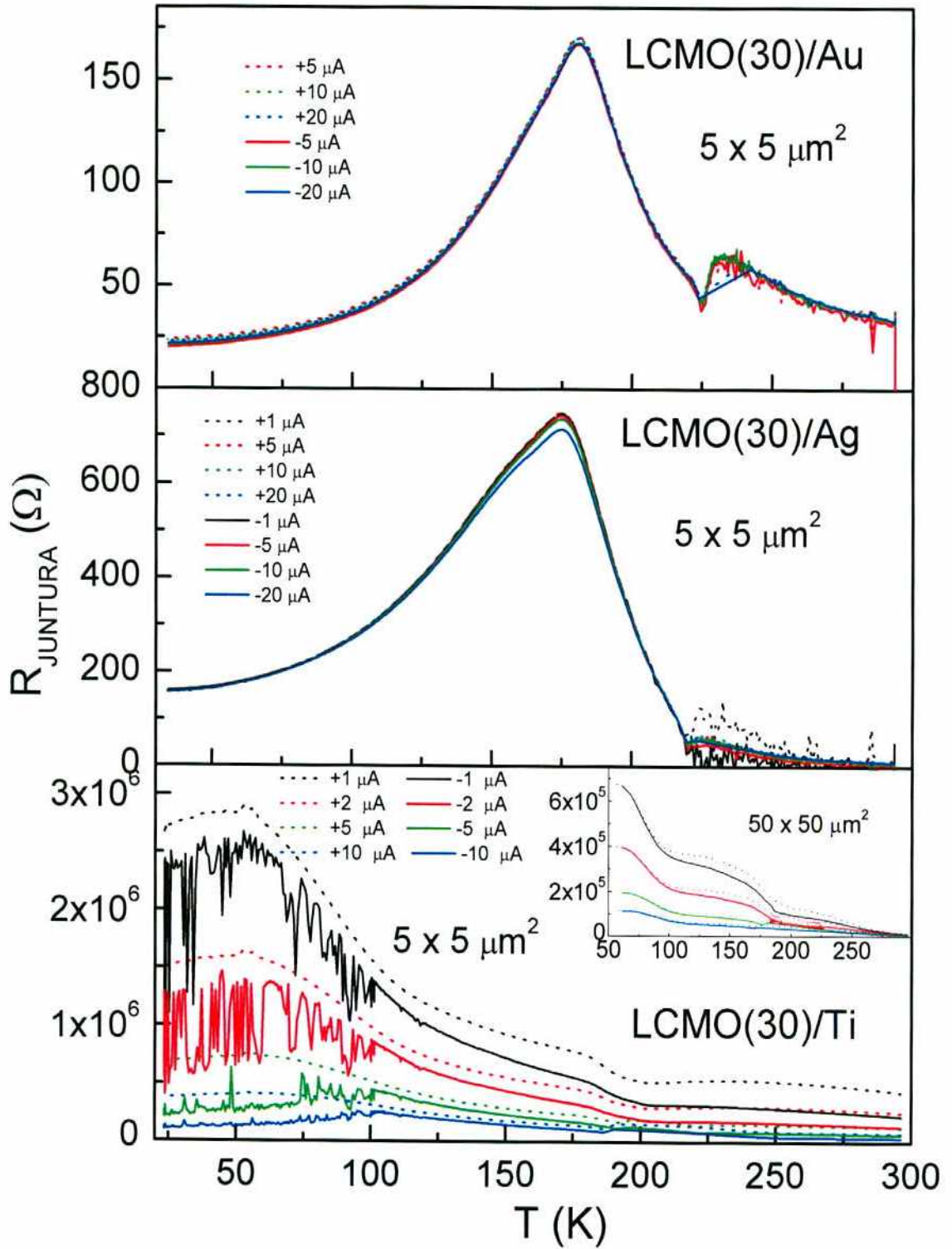


Figura 5.6. (a), (b) y (c). $R_{JUNTURA}(T)$ medida para distintas corrientes aplicadas secuencialmente durante el enfriamiento, en dispositivos de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ para las tres junturas, y también en $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ para LCMO(30)/Ti (Inset). El ruido que aparece a temperaturas altas ($T \approx T_{MI}$) para las corrientes más bajas en las junturas de Au y Ag, se debe a la baja señal de la tensión en la juntura.

inferir que a menor j se estabiliza el estado de baja conducción y disminuye la dependencia con la polaridad de la corriente. Dichas fluctuaciones no pueden atribuirse a problemas de medición o deterioro de los contactos, por ejemplo por ciclado térmico, dado que todas las $R_{\text{JUNTERA}}(T)$ para distintas corrientes y polaridades fueron medidas secuencialmente durante el mismo barrido en temperatura. Menos aún pueden asociarse los cambios en el estado de conducción con efectos de calentamiento ya que en ese caso deberían ser independientes de la polaridad de la corriente.

En las figuras 5.7 (a), (c) y sus respectivos insets se muestra la caracterización i - v de las juntas LCMO(30)/Au para dispositivos de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ medidos a diferentes temperaturas. Se puede ver que el comportamiento es óhmico en todo el rango de temperaturas estudiado, independientemente del área del dispositivo. Aún cuando la resistencia de la junta varió con las sucesivas mediciones (figura 5.7 (c) e inset de la figura 5.7 (c)), hecho que puede originarse en el envejecimiento de la junta, relajaciones de tensiones de la interfaz inducidas por el ciclado térmico, etc., la respuesta del dispositivo continuó siendo óhmica sugiriendo que no se habían modificado los mecanismos de transporte.

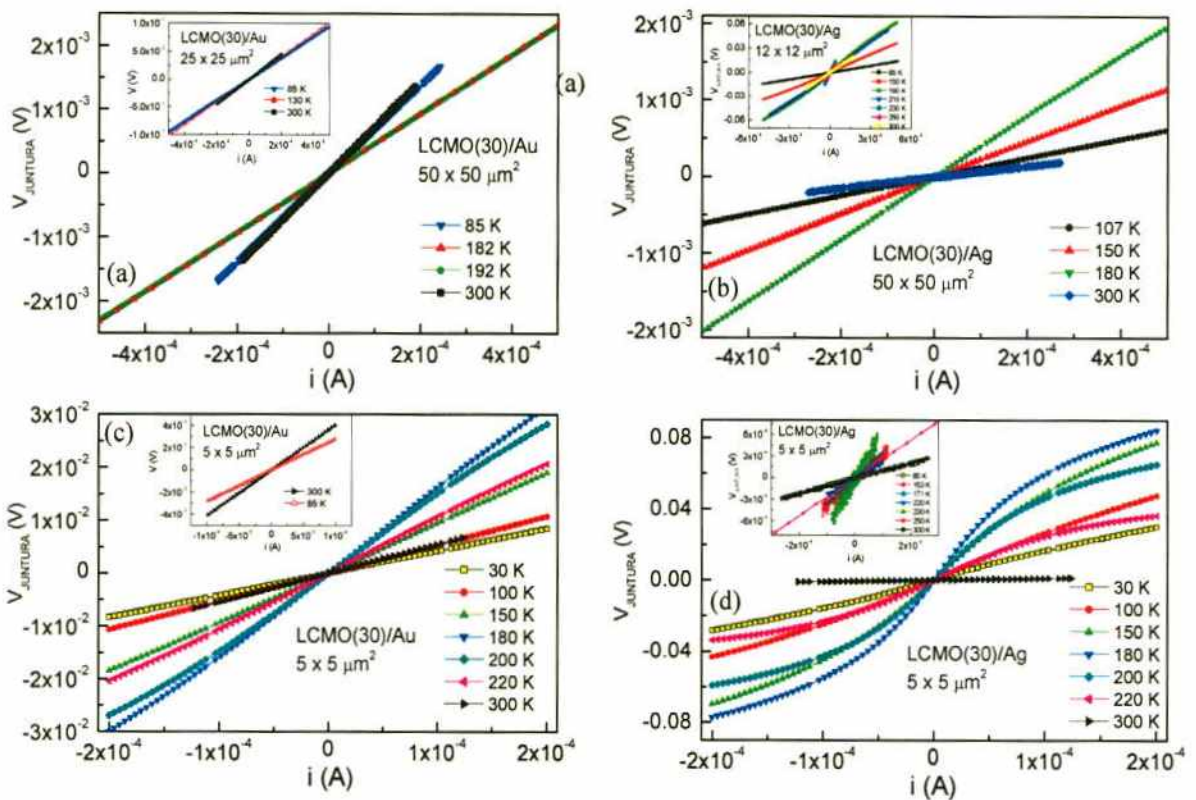


Figura 5.7. Caracterización corriente-tensión (i - v) de las juntas LCMO(30)/Au ((a) y (c)) y LCMO(30)/Ag ((b) y (d)), para distintos tamaños, medidas a distintas temperaturas. Insets figuras (c) y (d): primeras mediciones de las juntas LCMO(30)/Au y LCMO(30)/Ag respectivamente de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

Del mismo modo, la resistencia de la juntura LCMO(30)/Ag resultó óhmica para los dispositivos de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ medidos (figura 5.7 (b), (d) y sus respectivos insets). Sin embargo, a diferencia de la interfaz con Au, al seguir la evolución de la juntura de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ con el transcurso de los experimentos, se observó un alejamiento del comportamiento óhmico para el intervalo de temperaturas alrededor de T_J (figura 5.7 (d)). Esto es coherente con lo observado para $R_{\text{JUNTURA}}(T)$ medida a diferentes corrientes (figura 5.6 (b)).

Teniendo en cuenta los resultados de la figura 5.6 (c), era de esperar para la juntura LCMO(30)/Ti un comportamiento no-óhmico. En la figura 5.8 se muestra que todos los dispositivos estudiados ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$, $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) presentan características i - v fuertemente no-lineales y asimétricas a temperatura ambiente. Al igual que se observó en la figura 5.6 (c), la conducción es menor cuando se polariza la juntura positivamente (según se definió en el esquema de la figura 5.2), es decir cuando se intentan inyectar electrones de la manganita hacia el metal.

Para los dispositivos de menor área ($12 \times 12 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) se presentó además un incremento de V_{JUNTURA} con el ciclado hasta estabilizarse el estado de conducción. Este incremento se desarrollaba más fuertemente cuando la juntura se polarizaba positivamente, dando lugar a la irreversibilidad que se puede apreciar en la rama positiva de la figura 5.8.

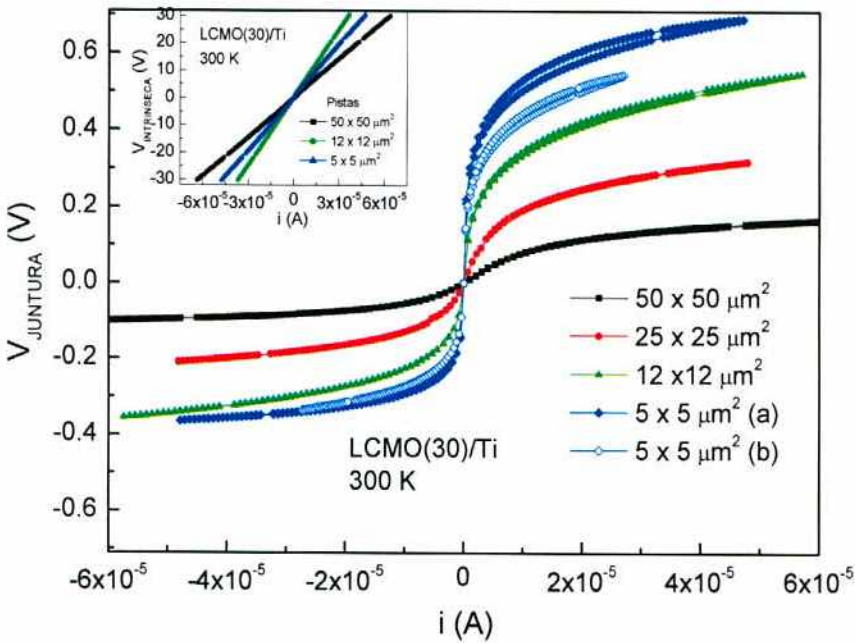


Figura 5.8. Caracterización corriente-tensión (i - v) de la juntura LCMO(30)/Ti para distintos tamaños, medidas a 300 K. En particular para $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ se muestran los resultados de dos dispositivos distintos (a y b). Inset: i - v de las pistas de los distintos dispositivos para mostrar que la película de LCMO(30) es óhmica.

Hay que notar que en todos los casos, se comprobó que las dependencias descriptas son independientes del orden en que se polariza la junta, la densidad de mediciones, la pista del dispositivo sobre la que se aplicaba la corriente, etc. De esta forma se descartó que pudiera atribuirse a artificios de los experimentos como por ejemplo efectos de calentamiento de la junta o de la manganita. También se confirmó el comportamiento óhmico de la manganita en todos los dispositivos medidos. En particular en el inset de la figura 5.8 se muestran las curvas $i-v$ de las pistas de LCMO(30) de los dispositivos con Ti.

Para los dispositivos de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ se estudiaron las características $i-v$ a distintas temperaturas (figuras 5.9 y 5.10 respectivamente). La no-linealidad y la asimetría se mantuvieron al disminuir la temperatura.

Para el dispositivo de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ aparece una dependencia de la asimetría con T que refleja lo observado en el inset de la figura 5.6 (c). El efecto prevalece dentro de un cierto intervalo de temperaturas para luego tender a desaparecer a T menores (inset figura 5.9). Sin embargo el comportamiento no óhmico domina la conducción en todo el rango de T estudiado.

En el caso de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, a estos efectos se les sumó para $T \leq 130 \text{ K}$ la aparición de una nueva dependencia de la conducción al polarizar negativamente la junta. Al aumentar la

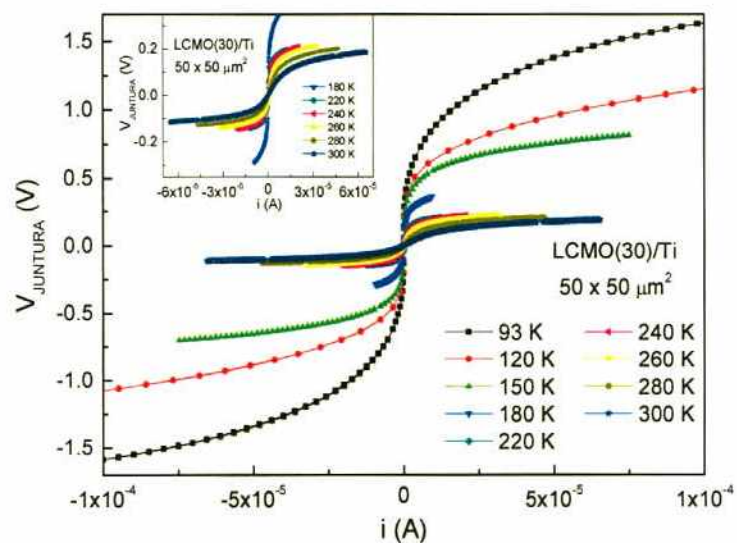


Figura 5.9. Caracterización $i-v$ de la junta LCMO(30)/Ti en función de la temperatura para un dispositivo de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Inset: ampliación mostrando el rango de temperaturas donde se incrementa la rectificación.

magnitud de la corriente, $V_{JUNTURA}$ alcanza un máximo (en módulo) para luego empezar a disminuir nuevamente, apareciendo un estado de mayor conducción en función de la corriente (figura 5.10). Estas variaciones en los estados de conducción se vuelven más abruptos e inestables al disminuir la temperatura, como se ve con más detalle en el inset (a) de la figura 5.10. En el inset (b) de la figura 5.10 se muestran sucesivos ciclados de $i-v$ realizados a 100 K. Si bien las inestabilidades y los cambios en los estados de conducción no se dan exactamente de la misma forma, se puede decir que el efecto es cualitativamente reproducible y las fluctuaciones serían entonces intrínsecas al mecanismo de transporte que se desarrolla en la juntura. La coherencia entre los resultados de $R_{JUNTURA}(T)$ para distintas corrientes (figura 5.6 (c)) y la caracterización $i-v$ para ambos tamaños de junturas, contribuyen a confirmar este hecho.

Como se dijo anteriormente, se comprobó que la respuesta $i-v$ del compuesto $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3-\delta}$, en particular en las pistas de los dispositivos, es óhmica. Por lo tanto la aparición de un comportamiento no-óhmico en las curvas $i-v$ de las junturas LCMO(30)/metal es atribuida directamente a la juntura.

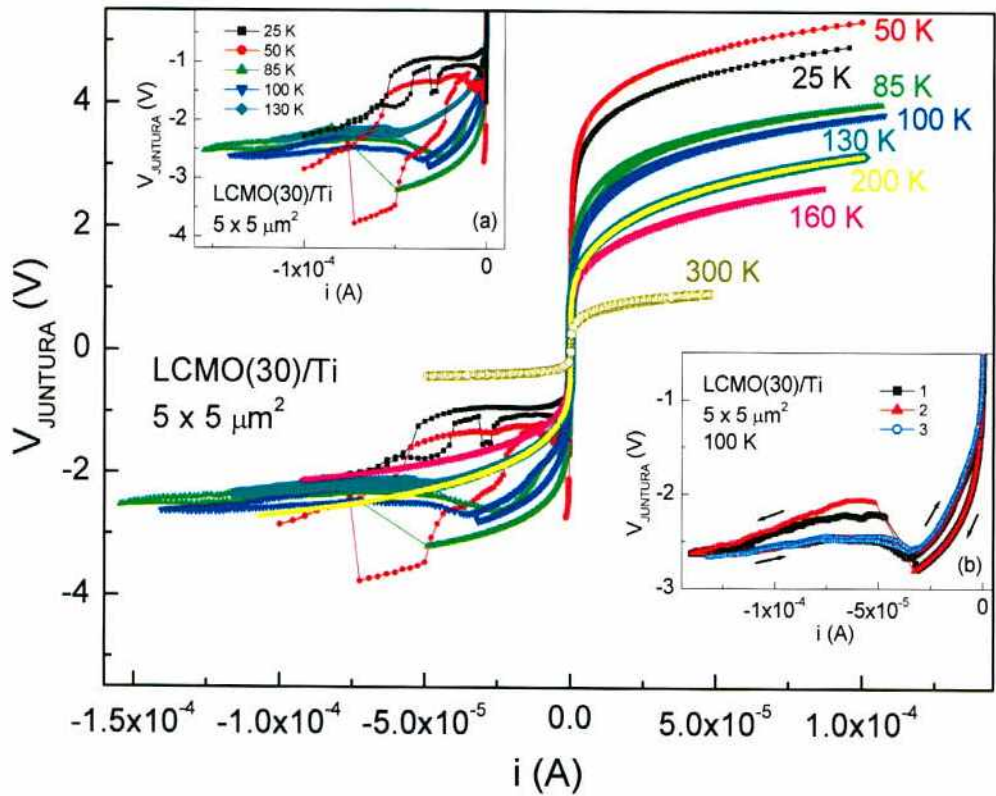


Figura 5.10. Caracterización $i-v$ de la juntura LCMO(30)/Ti en función de la temperatura para un dispositivo de $5 \times 5 \mu m^2$. Inset (a): detalle de la región de las curvas $i-v$ con polarización negativa para $T \leq 130$ K. Inset (b): evolución del transporte en la juntura con polarización negativa, en función de los sucesivos ciclados de $i-v$ a 100 K.

En los últimos tiempos se han encontrado características rectificadoras en las propiedades de transporte en diversos dispositivos de distintos compuestos de manganita en heterojunturas tanto con SrTiO_3 dopado con Nb (STO-N)^{15,16} como metales normales.¹⁷ Las propiedades de transporte en estos dispositivos suelen ser medidas con configuración CPP, o simplemente a dos terminales, haciendo que la junta y en algunas ocasiones también los contactos dominen su resistencia. En particular, el SrTiO_3 se vuelve semiconductor tipo n al ser dopado con Nb, convirtiéndose en un buen electrodo para heteroestructuras epitaxiales ya que se minimizan los efectos de contacto. En el caso del STO-N la rectificación se origina en la junta semiconductor-semiconductor. Por otro lado, para los metales normales es esperable que se establezca una barrera tipo Schotky en la interfaz semiconductor-metal dependiendo del valor de la función trabajo de los materiales involucrados.¹⁸ Una junta Schotky también se caracteriza por la rectificación de la relación corriente-tensión, con una dependencia exponencial para una junta ideal. Sin embargo esta barrera puede verse afectada por distintos estados de superficie del semiconductor, dando origen a diferentes mecanismos de conducción en la interfaz.¹⁹

En la Tabla 5.2 se muestra la función trabajo (Φ) de los distintos materiales de las juntas estudiadas. Se puede ver que en particular para el Au, su función trabajo (Φ_{Au}) es mayor que la de la manganita ($\Phi_{\text{LCMO}(30)}$). Teniendo en cuenta que se puede considerar al $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ como un semiconductor tipo p ,²⁰ la condición $\Phi_{\text{Au}} > \Phi_{\text{LCMO}(30)}$ en una interfaz ideal podría no generar una barrera rectificadora, dependiendo del diagrama de bandas de energía del sistema.¹⁹ Esto explicaría *a priori* el comportamiento óhmico de la junta LCMO(30)/Au, aún presentando modificaciones en la conductividad entre sucesivas mediciones, probablemente relacionadas con relajaciones de la junta al ser sometida a las diferentes condiciones experimentales (figuras 5.7 (a) y (c)).

Material	Φ (eV)
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ²⁰	4.8
Au ²¹	5.1
Ag ²¹	4.26
Ti ²¹	3.84

Tabla 5.2. Función trabajo Φ de LCMO(30) y los tres metales usados en la junta.

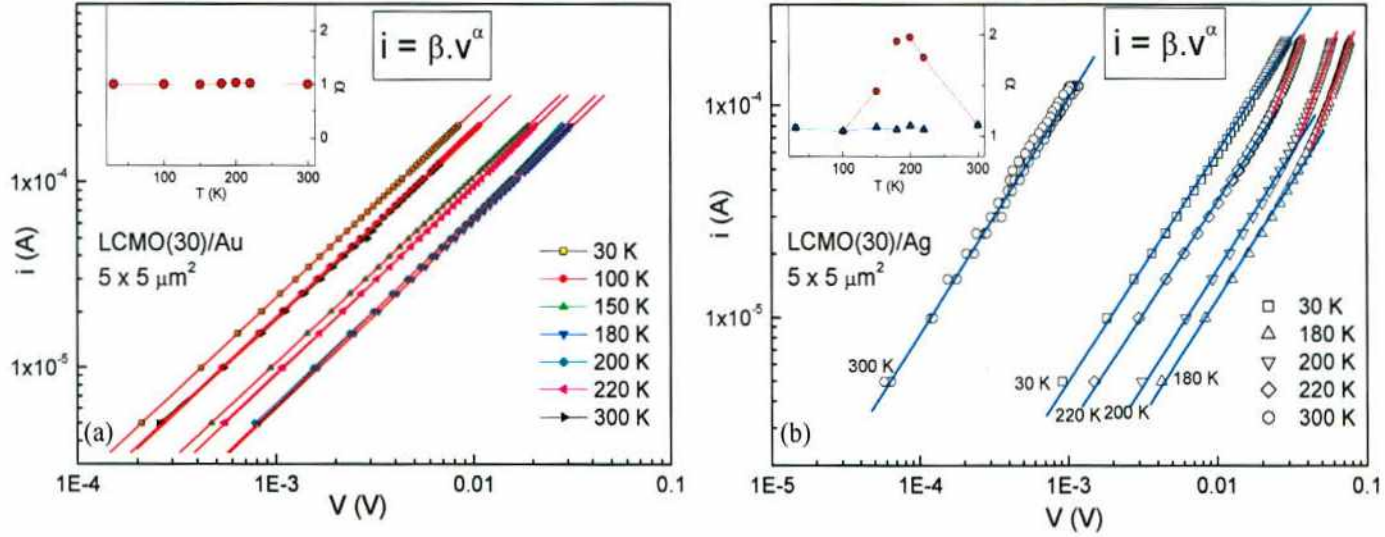


Figura 5.11. (a) y (b) Características i - v en escala logarítmica para distintas temperaturas de la juntas LCMO(30)/Au y LCMO(30)/Ag para dispositivos de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Las rectas de aproximación lineal por cuadrados mínimos de los resultados muestran que $i(v) = \beta \cdot v^\alpha$. Insets: El exponente en función de la temperatura $\alpha(T) \approx 1$, presentando una dependencia óhmica en ambas juntas. En el caso de la Ag se puede ver un cambio de pendiente para algunas temperaturas, al incrementarse la corriente $\alpha(T) \approx 2$. Notar que el color de los puntos se correlaciona con el de las rectas graficadas, facilitando la visualización de los distintos regímenes.

El mismo criterio haría posible una respuesta rectificadora para las juntas LCMO(30)/Ag y LCMO(30)/Ti como consecuencia de la presencia de una barrera tipo Schotky. En el caso de la Ag, la desviación de una respuesta óhmica se hace apreciable sólo en un rango de temperaturas cercanas a T_J , mientras que la junta de Ti es fuertemente no lineal y asimétrica en todo el rango de T . Este tipo de comportamiento se puede atribuir a distintos mecanismos de transporte en la junta, para poder determinar cuales estarían interviniendo en estos procesos es útil analizar las dependencias $i(v)$ en escala logarítmica.

En las figuras 5.11 (a) y (b) se pueden ver en escala logarítmica los resultados de las figuras 5.7 (c) y (d), para las juntas de Au y Ag respectivamente. La respuesta lineal de ambas juntas en esta escala confirma que se pueden modelar como $i(v) = \beta \cdot v^\alpha$, donde el exponente α dependerá del mecanismo de transporte. En el caso del Au, $\alpha(T) \approx 1$ confirma el comportamiento óhmico descrito anteriormente. En la figuras 5.7 (d) se mostró que la junta de Ag parece alejarse de la linealidad en un rango de temperaturas alrededor de T_{MI} y T_J . En la figura 5.11 (b) se puede ver que en realidad $i(v)$ presenta una transición de $\alpha \approx 1$ a $\alpha \approx 2$ al aumentar la corriente (inset figura 5.11 (b)).

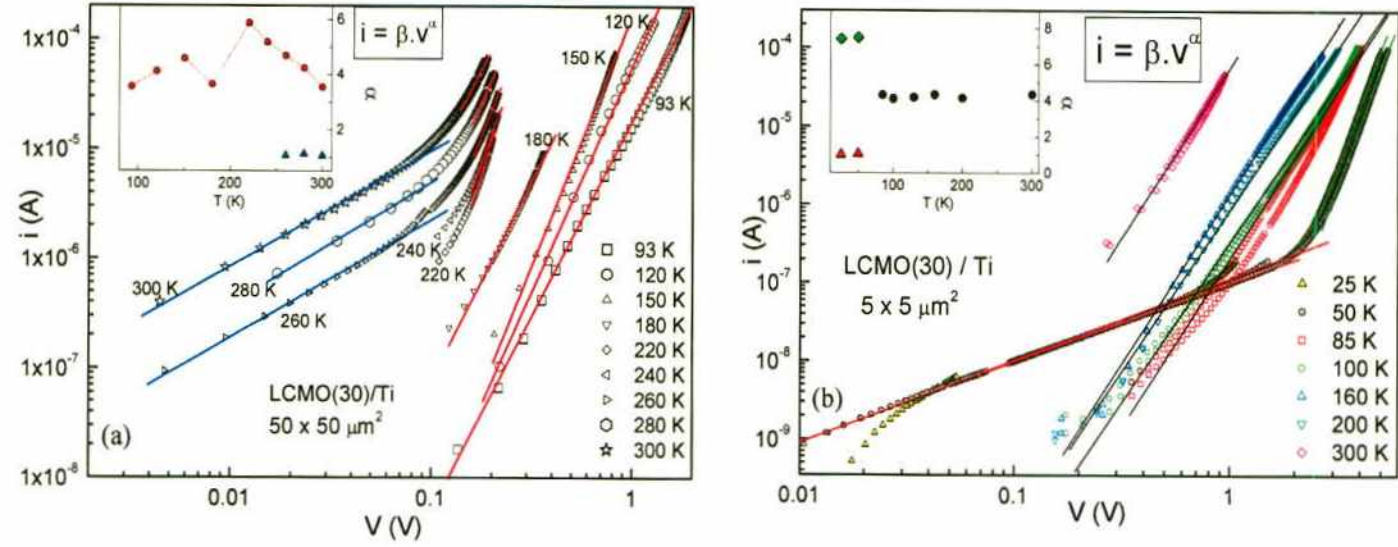


Figura 5.12. (a) y (b) Características i - v en escala logarítmica para distintas temperaturas de la junta LCMO(30)/Ti para dispositivos de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ respectivamente. Las rectas de aproximación lineal por cuadrados mínimos de los resultados muestran que $i(v) = \beta \cdot v^\alpha$. Si bien se muestra sólo la rama positiva de las i - v , la pendiente α coincide para para ambos sentidos de corriente y la asimetría se refleja en la diferencia en la ordenada al origen ($\log(\beta)$). Insets: Dependencia del exponente en función de la temperatura $\alpha(T)$. En algunos casos se puede ver un cambio de pendiente para algunas temperaturas, al incrementarse la corriente. Notar que el color de los puntos se correlaciona con el de las rectas graficadas, facilitando la visualización de los distintos regímenes.

Las juntas LCMO(30)/Ti también responden a una dependencia $i(v) = \beta \cdot v^\alpha$, como se puede ver en las figuras 5.12 (a) y (b) para las juntas de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ y $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ respectivamente. A temperaturas altas ($300 \text{ K} \geq T > 240 \text{ K}$), la junta de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (figura 5.12(a)) presenta una transición al aumentar i de un comportamiento óhmico hacia un exponente mayor ($3.5 < \alpha(T) < 6$), que se incrementa al enfriar la muestra (inset figura 5.12 (a)). Para $T \leq 180 \text{ K}$ un único exponente gobierna $i(v)$ en el rango de corrientes explorado sin presentar una dependencia clara con T ($3.5 < \alpha < 5$). Al disminuir el tamaño de la junta (figura 5.12 (b)), que implica una mayor densidad de corriente, el exponente $\alpha \sim 4$ en $300 \text{ K} \geq T \geq 85 \text{ K}$. Sin embargo, al continuar enfriando ($T \leq 50 \text{ K}$) aparece un régimen claramente óhmico que evoluciona bruscamente a $\alpha \sim 7.5$. La dependencia de $\alpha(T)$ para la junta de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ se muestra en el inset de la figura 5.12 (b). Al polarizar negativamente esta junta, estas dependencias de $\alpha(T)$ son acompañadas de la aparición de las anomalías en i - v para $T \leq 130 \text{ K}$ que se muestran en los insets de la figura 5.10.

La carga espacial forzada dentro de un sólido aislante entre dos electrodos metálicos al aplicarse una diferencia de potencial, se puede interpretar análogamente a la carga acumulada

en un capacitor. El transporte dentro del aislante estará influenciado por la movilidad de estas cargas, este mecanismo es conocido como *corriente limitada por la carga espacial* (SCLC). La relación corriente-tensión dependerá de la cristalinidad del aislante y la calidad de las interfaces, ya que los defectos dentro del cristal actuarán como “trampas” o “regiones de anclaje” para las cargas. Estas trampas permiten estados accesibles para los electrones dentro de la banda de energía prohibida (E_g) del aislante. Entonces la distribución de los niveles de energía de estas trampas afectarán a la corriente favoreciendo la conducción, ya que estos portadores anclados necesitan una energía menor que E_g para pasar a la banda de conducción (E_c). Si la distribución n_t de estos estados “trampa” decrece al alejarse de E_c , entonces

$$i = A \cdot v^{m+1} \quad (1)$$

con $m \geq 1$ (donde m , A y también n_t pueden depender de la temperatura). En el caso particular en que n_t está muy cerca de E_c , $m = 1$.²²

Las características i - v descritas para las junturas de LCMO(30)/Ag y LCMO(30)/Ti parecen estar condicionadas por el mecanismo de SCLC dentro del LCMO(30). Resultados cualitativamente similares fueron reportados por ejemplo en heteroestructuras de Ag/LCMO(30)/Pt, donde la complejidad de las estructuras (con una alta presencia de defectos) complica la interpretación.^{23,20} Incluso es de esperar que si la diferencia de potencial no es suficiente para desanclar las cargas atrapadas, predomine el transporte óhmico de los portadores libres generados térmicamente,²² como se pudo observar para algunos casos en ambas junturas. Además como la manganita es fuertemente dependiente de la temperatura en el rango de T explorado y el transporte SCLC es limitado por el bulk, es razonable que el mecanismo de conducción presente una dependencia con T .

Como se discutió en la sección anterior, la evidencia de la presencia de una lámina de manganita desoxigenada en la interfaz y la dependencia de sus propiedades con el metal, sugería que era factible la aparición de una lámina de metal oxidado en la juntura entre la manganita y el metal. Teniendo en cuenta que la capacidad de oxidación del Ti es mucho mayor que la de la Ag y las diferencias apreciadas entre ambas junturas, es posible que esta capa de óxido de Ag, si existe, sea muy delgada y no esté afectando realmente al transporte.

Por otro lado, en el rango $T_J \leq T < T_{MI}$ sólo la lámina de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ en la interfaz sería aislante, ya que en el resto de LCMO(30) el transporte empezaría a ser controlado por el doble intercambio. Esto podría provocar una localización mayor de los

defectos, y en consecuencia también de la carga espacial atrapada (en analogía con un capacitor, que al disminuir el espesor del dieléctrico aumenta su capacidad). Entonces en $T_J \leq T < T_{MI}$ se podría estar favoreciendo el transporte SCLC a través de la lámina de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$, al aumentar la diferencia de potencial aplicada en la juntura. En el caso de existir un solo tipo de trampas con energía muy cercana a E_c , o directamente en ausencia de ellas, $m = 1$ en la ecuación (1). La transición de $\alpha \approx 1$ a $\alpha \approx 2$ al aumentar la corriente en $T_J \leq T < T_{MI}$ para la juntura LCMO(30)/Ag (inset figura 5.11 (b)) sugiere que las vacancias de oxígeno en la interfaz podrían ser la principal fuente de defectos para la conducción SCLC.^{20,22} Este hecho aportaría a favor de la cristalinidad de la manganita en la interfaz.

Por el contrario, para el Ti además de una profundización de los efectos de la desoxigenación en la manganita, es razonable analizar la posibilidad de la presencia de una capa de óxido de Ti (TiO_x) en la interfaz. Las propiedades de transporte dependerán de la relación entre Φ_{Ti} , $\Phi_{LCMO(30)}$ y de la barrera impuesta por el TiO_x . Dependiendo de las características de los materiales involucrados, los portadores de carga podrían tunelear a través de la barrera aislante. El valor de $\alpha(T) > 2$ obtenido para el Ti, indicaría que existe una distribución n_i de centros de anclaje para los portadores de carga. Este hecho implicaría una presencia importante de defectos que sería coherente con la presencia del TiO_x acompañando la lámina de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ fuertemente desoxigenada en la interfaz. A diferencia de la juntura LCMO(30)/Ag, la policristalinidad del óxido llevaría a una mayor variedad de defectos representados por n_i y permitiría que estas características persistan para $T < T_J$.

A temperaturas bajas la caída de tensión en el óxido de Ti (V_{TiO}) para una dada i empezará a hacerse apreciable con respecto a la de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$, ya que al disminuir T la conductividad de la manganita aumenta. Esto sugeriría que el cambio de régimen hacia un estado de mayor conducción, observado en las curvas $i-v$ para $T \leq 130$ K al polarizar la juntura negativamente (figura 5.12), podría ser atribuible al tuneleo de los portadores mayoritarios a través de la barrera de TiO_x .

Sin embargo, no hay que dejar de considerar el rol que podrían estar jugando las vacancias de oxígeno en la manganita de la interfaz. Las fluctuaciones encontradas al disminuir la temperatura (figuras 5.6 (c) y 5.10), podrían tener reminiscencias del efecto EPIRS. Este efecto ha sido interpretado anteriormente como cambios en las vacancias de oxígeno localizadas en la interfaz inducidos por pulsos de tensión.²⁴ No sería casual entonces

que se manifieste en la interfaz con mayor cantidad de vacancias de oxígeno de las tres estudiadas.

5.3.3. Magnetorresistencia de las interfaces $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ /Metal.

Con el fin de conocer la respuesta magnetorresistiva de las junturas se midió $R_{JUNTURA}$ en función del campo magnético (B) aplicado en el plano de la película para los dispositivos de $5 \times 5 \mu m^2$. En la figura 5.13 se compara la resistencia de la junta en función de la temperatura medida a 0.5 T y a campo cero para los tres metales, y en la figura 5.14 se

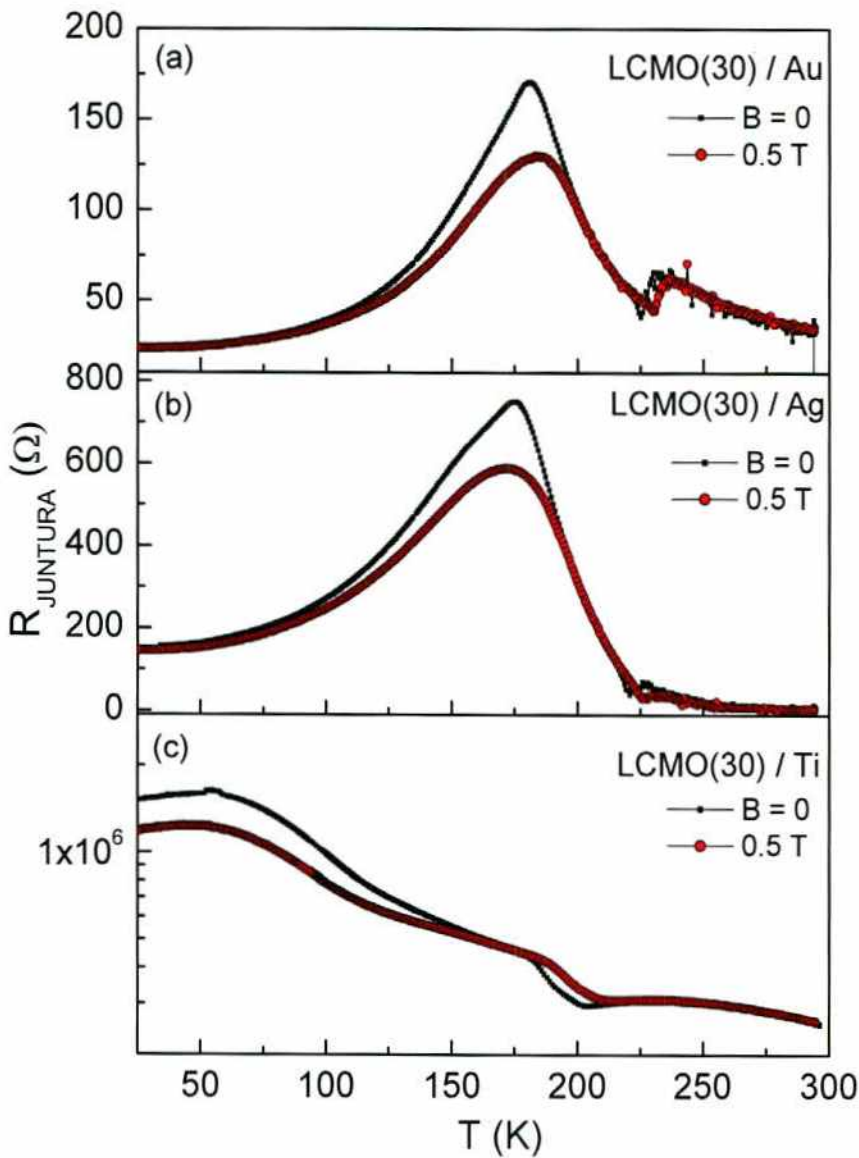


Figura 5.13. Comparación de $R_{JUNTURA}(T)$ de LCMO(30)/Au (a), LCMO(30)/Ag (b) y LCMO(30)/Ti (30) para un dispositivo de $5 \times 5 \mu m^2$, medidas enfriando sin campo magnético (B) y aplicando 0.5 T. La corriente aplicada a la junta era de $5 \mu A$.

muestra la magnetorresistencia de la junta ($MR_{JUNTURA}$) en función de la temperatura calculada a partir de estas mediciones. En ambos graficos se puede ver que $MR_{JUNTURA}(T)$ presenta varios regimenes distintos. Al disminuir la temperatura aparecen dos picos de $MR_{JUNTURA} < 0$. En el inset de la figura 5.14 se ve que el primero coincide con el pico de MR del bulk ($MR_{INTRINSECA}$), que como era de esperar tiene un máximo en T_{MI} . El segundo pico no aparece en $MR_{INTRINSECA}$ y se corresponde en temperatura con T_J .

La aparición de un pico de MR acompañando al pico de $R_{JUNTURA}(T)$ en T_J , confirmaría que T_J estaría asociada con una transición metal-aislante sugiriendo la presencia de una capa de manganita desoxigenada en la interfaz. Además, para $T < T_J$ la magnetorresistencia de la junta decrece rápidamente al disminuir T , sugiriendo que la cristalinidad de la película no está afectada en la interfaz.²⁵ Hay que notar también que a pesar de que este pico de $MR_{JUNTURA}(T)$ sigue a T_J , su valor máximo de MR ($\sim -25\%$) no parece depender del metal de la junta.

Sorpresivamente, entre ambos picos de $MR < 0$, aparece un máximo de magnetorresistencia positiva en $MR_{JUNTURA}(T)$. La ausencia de alguna huella de esta

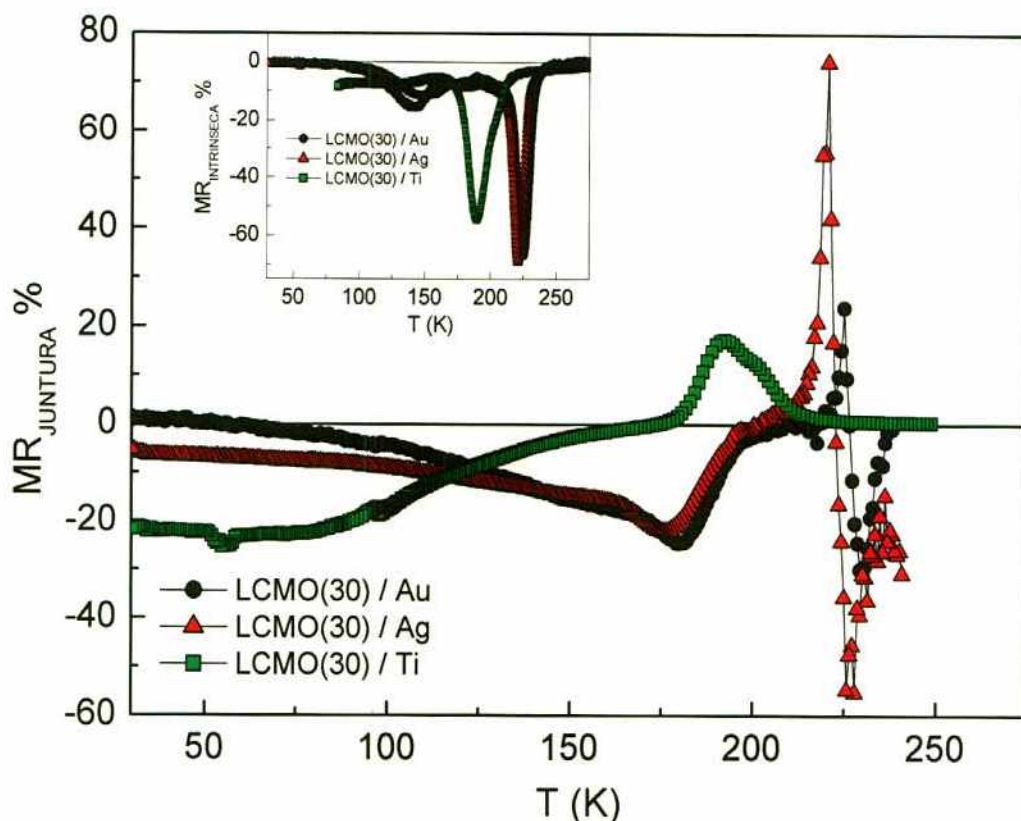


Figura 5.14. Magnetorresistencia de LCMO(30)/Au, LCMO(30)/Ag y LCMO(30)/Ti en función de la temperatura para un dispositivo de $5 \times 5 \mu m^2$, calculada a partir de los resultados de la figura 5.13. Inset: magnetorresistencia de las pistas de LCMO(30) de los dispositivos medida en la mismas condiciones que $MR_{JUNTURA}(T)$.

magnetorresistencia positiva en $MR_{\text{INTRINSECA}}(T)$, sugiere que sería un efecto directamente relacionado con la interfaz manganita-metal.

Para descartar que este efecto se debiera a algun artificio, se estudió también la resistencia de la junta en función del campo magnético para $-0.6 \text{ T} \leq B \leq 0.6 \text{ T}$ a temperatura constante. En las figura 5.15 (a), (b) y (c) se puede ver $R_{\text{JUNTURA}}(B)$ medida en dos temperaturas dentro del rango de $MR > 0$ para los tres metales, normalizada al valor de $B = 0$. La dependencia del signo de MR parece depender tanto del campo magnético aplicado como del metal de la junta, confirmando fehacientemente la inesperada $MR > 0$.

Dado que $MR_{\text{JUNTURA}}(B)$ tiende a volverse negativa al aumentar B , como se ve claramente para el Au en la figura 5.15 (a), se decidió estudiar la magnetorresistencia de las juntas de Au y Ag hasta 9 T en el PPMS. En las figuras 5.16 (a) y (b) se comparan $R_{\text{JUNTURA}}(T)$ medidas enfriando con $B = 0, 0.5$ y 9 T. Los resultados con $B = 0$ y 0.5 T reprodujeron lo obtenido en nuestro laboratorio. Al enfriar con 9 T, la magnetorresistencia de la junta LCMO(0.30)/Au es negativa en todo el rango de temperatura medido, demostrando que aplicando campos suficientemente altos desaparece el regimen de $MR > 0$. Sin embargo, MR para la junta de LCMO(0.30)/Ag sigue siendo positiva en el intervalo $T_J < T < T_{MI}$. Por otro lado, para ambas juntas el segundo pico $MR_{\text{JUNTURA}}(T)$ coincide con T_J y su magnitud ($\sim$

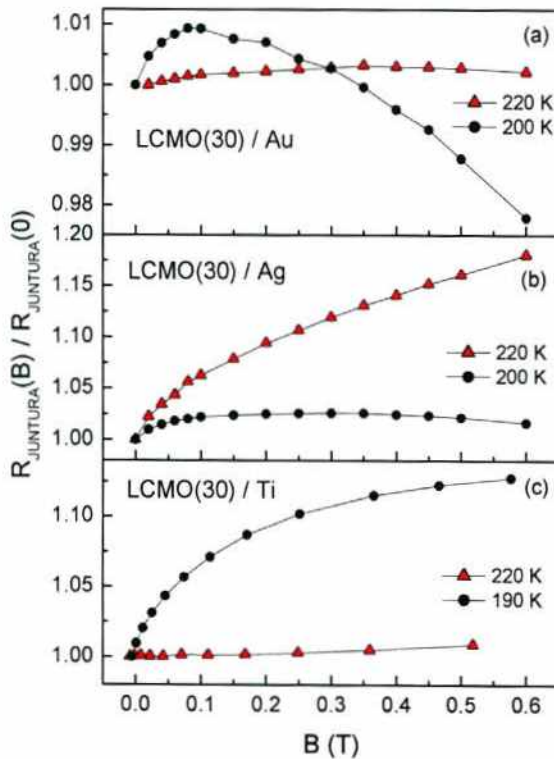


Figura 5.15. $R_{\text{JUNTURA}}(B) / R_{\text{JUNTURA}}(0)$ de LCMO(30)/Au (a), LCMO(30)/Ag (b) y LCMO(30)/Ti (c) para un dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

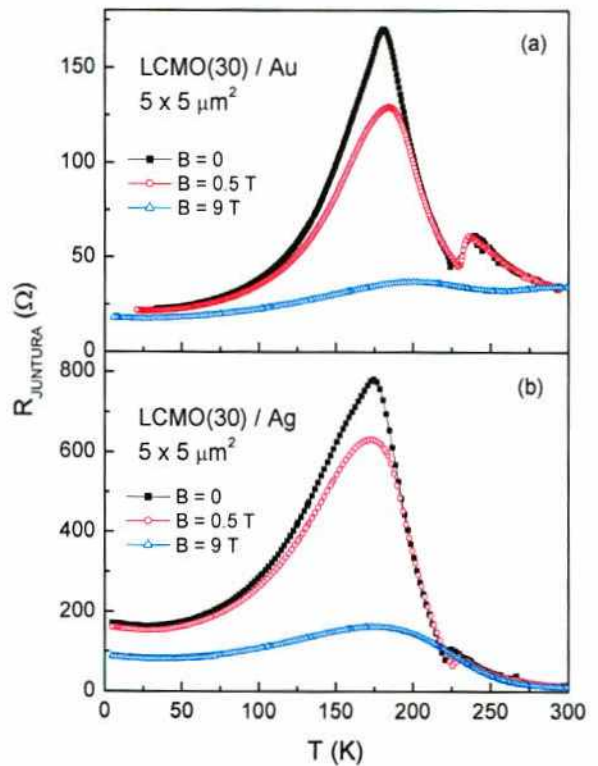


Figura 5.16. $R_{\text{JUNTURA}}(T)$ de LCMO(30)/Au (a) y LCMO(30)/Ag (b) para un dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, medidas con $B = 0, 0.5$ y 9 T.

-80 %) es independiente del metal de la junta, comportándose cualitativamente igual en este aspecto que los resultados de la figura 5.14, medidos con 0.5 T.

En las figuras 5.17 (a) y (b) se muestra $R_{\text{JUNTERA}}(B)$ medida a 220 K y 200 K para ambas juntas (Au y Ag). Además de comprobarse lo observado en las figuras 5.15 (a) y (b), se puede ver que en todos los casos $R_{\text{JUNTERA}}(B)$ se vuelve reversible con el ciclado en B luego de la rama inicial y aparece un estado más resistivo que el estado inicial a campo cero. En el caso de la junta LCMO(30)/Au (figura 5.17 (a)), a 220 K $R_{\text{JUNTERA}}(B)$ crece hasta aproximadamente 0.4 T donde la respuesta con B se invierte mientras que a 200 K sólo la rama inicial presenta $MR > 0$. La junta LCMO(30)/Ag (figura 5.17 (b)) presenta un comportamiento similar aunque más pronunciado. A 220 K la resistencia de la junta crece con B hasta aproximadamente 3 T, donde cambia de régimen. A 200 K todavía presenta $MR > 0$ en un rango de $|B| \leq 0.5$ T, con un comportamiento cualitativamente muy similar al de la junta LCMO(30)/Au a 220 K.

Sin embargo, no es posible comprender la presencia de esta magnetorresistencia positiva en el marco del mecanismo de doble intercambio que gobierna las propiedades de transporte eléctrico en manganitas ferromagnéticas. Se ha reportado también magnetorresistencia positiva en dispositivos con heterojuntas de distintos compuestos de manganita y STO-N, atribuyéndola a un efecto localizado en la junta.^{26,27,28,29} Nuestros resultados no sólo confirman este hecho, sino que además el efecto no está condicionado sólo a juntas manganita/STO-N. Nosotros obtuvimos $MR > 0$ en juntas de manganita y metales normales, donde las diferencias en las estructuras cristalinas no permitieron un crecimiento monocristalino, y mucho menos epitaxial, del metal sobre la manganita.

En todos los casos, incluyendo este trabajo, la magnetorresistencia positiva se da en un rango limitado de temperaturas, por lo general cercanas pero menores a T_C . Como se discutió anteriormente, según nuestros resultados existiría en la interfaz una capa de manganita desoxigenada cuya T_C está fuertemente deprimida con respecto a la del bulk. Por lo tanto existe un rango de temperaturas $T_{M1} > T > T_J$, para el que la junta tendría una capa de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ en estado PMI entre el metal (parcialmente oxidado) y $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ en estado FMM. Este intervalo de temperaturas coincide con la aparición de MR positiva, aportando nuevos elementos para tener en cuenta en el análisis.

Si bien se han propuesto distintas especulaciones sobre el origen de esta MR, aún no se ha llegado a una explicación adecuada a este efecto. Dado que la juntura manganita/STO-N presenta características rectificadoras en las curvas $i-v$, se ha intentado asociar la naturaleza de la MR positiva al efecto del campo magnético sobre la estructura de bandas en la juntura sin avanzar más allá de aproximaciones cualitativas sobre este comportamiento.²⁷ Además esta

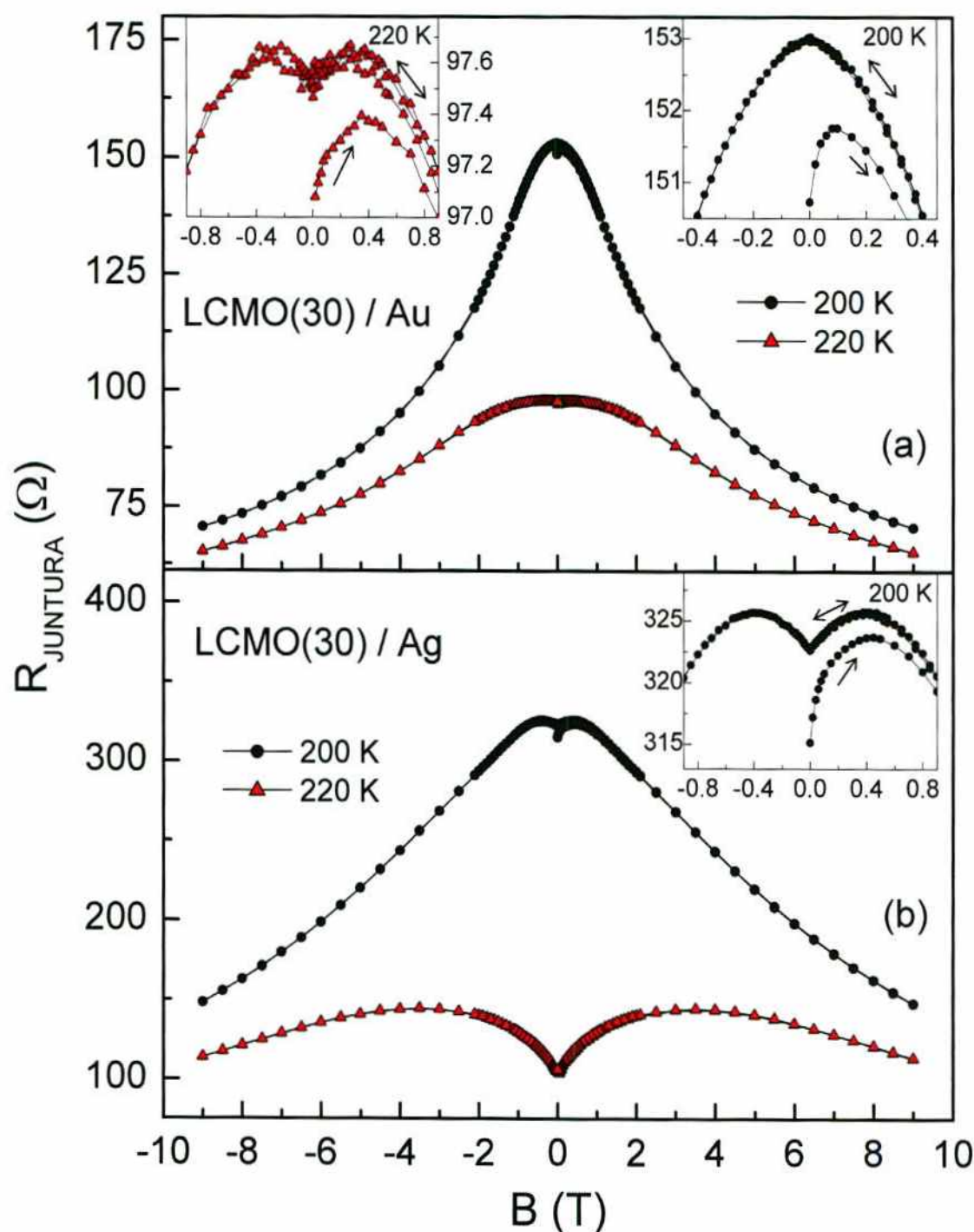


Figura 5.17. Comparación de $R_{JUNTURA}(B)$ de LCMO(30)/Au (a) y LCMO(30)/Ag (b), medidas a 200 K y 220 K para un dispositivo de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Insets: ampliación estas mediciones a campo bajo.

descripción es muy dependiente de los materiales presentes en la interfaz, y no teniendo en cuenta que el fenómeno aparece en junturas con características muy diferentes. En particular en este trabajo se pudo observar que aún las junturas de LCMO(30)/Au, que resultaron óhmicas, presentaron $MR > 0$ demostrando que las características de las curvas $i-v$ no están directamente relacionadas con este efecto.

Otro intento de explicar la magnetorresistencia positiva propone un modelo basado en una plausible distribución inhomogénea de corriente en la juntura. Esta distribución sería modificada por la aplicación de campo magnético que aumentaría la conductividad de la manganita y así la cantidad de material disponible para la circulación de corriente, evidenciándose como un aumento efectivo de la resistencia de la juntura.²⁸

Finalmente otro aspecto que habría que considerar es la presencia de magnetorresistencia de anisotropía (AMR), efecto que puede hacerse presente cuando la corriente no es paralela al campo magnético aplicado. En nuestro caso, la corriente es paralela al plano en la pista del dispositivo y atraviesa la juntura en geometría CPP. Se comprobó que los resultados de MR no dependían del ángulo entre la corriente y el campo magnético, al variar B en el plano. Sin embargo no fue posible aplicar B perpendicular al plano de la película (y paralelo a la corriente en la juntura) para poder descartar completamente cualquier efecto anisotrópico. En los metales FM (Fe, Ni, Co) la AMR está directamente relacionada con la magnetización y es casi constante en la fase FM, disminuyendo al aumentar T hasta hacerse cero al alcanzar T_C , y resulta de las interacciones espín-órbita.³⁰ Por el contrario en películas de manganita, en particular $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$, de buena calidad cristalina se ha encontrado una dependencia inusual de AMR con T , presentando un pico cerca de T_C .^{30,31} Esta AMR llega a ser un orden de magnitud mayor que la obtenida a bajas temperaturas y es fuertemente dependiente del campo magnético. Teniendo en cuenta que la magnetorresistencia positiva se desarrolla en $T_{MI} > T > T_J$ no se puede descartar que este efecto esté relacionado con una AMR, y habría que profundizar los estudios realizados para poder determinar cuál o cuáles son los orígenes de la aparición de $MR > 0$.

5.4. Interfaz $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Metal}$.

5.4.1. Propiedades eléctricas de las interfaces $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Metal}$ en función de la temperatura.

A diferencia de LCMO(30) que es FMM a temperaturas bajas, PCMO(33) es aislante y AFM (Capítulo 1). Es posible entonces que la interfaz $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Metal}$ presente características distintas a las de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{Metal}$ descritas en las secciones anteriores. En esta sección se presentan algunos resultados preliminares del estudio de las propiedades de transporte de la interfaz entre $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Metal}$ (Au, Ag y Ti).

En las figuras 5.18 (a), (b) y (c) se presenta R_{JUNTURA} de PCMO(33)/Metal en función de la temperatura para dispositivos de distintos tamaños ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$ a $5 \times 5 \mu\text{m}^2$), comparándola con $R_{\text{INTRINSECA}}(T)$ de las pistas de PCMO(33) (inset de las figuras 5.18 (a), (b) y (c)).

En el inset de las figuras 5.18 (a), (b) y (c) se puede ver que $R_{\text{INTRINSECA}}(T)$ presenta un comportamiento fuertemente aislante, coherente con la respuesta del bulk para dicho compuesto (figura 1.6). Si bien en todos los casos $R_{\text{INTRINSECA}}(T)$ presenta un quiebre en $T \sim T_{\text{co}}$, este quiebre varía en temperatura según el área del dispositivo para un mismo metal. Esto hace sospechar que no sea un efecto puramente intrínseco asociado a un cambio en las propiedades de transporte (como por ejemplo una transición de fase). La alta resistencia de las pistas de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ hicieron que no se pudiera mantener la corriente constante para temperaturas menores que $\sim 180 \text{ K}$ (inset de las figuras 5.18 (a), (b) y (c)) condicionada por la compliancia de la fuente. El quiebre en $R_{\text{INTRINSECA}}(T)$ coincide con el cambio de régimen de la corriente, poniendo en evidencia un cambio brusco en la conducción de la muestra.

Al analizar en este marco los resultados obtenidos para $R_{\text{JUNTURA}}(T)$ (figuras 5.18 (a), (b) y (c)), su dependencia parece presentar un cambio de pendiente al disminuir la temperatura. Los saltos de $R_{\text{JUNTURA}}(T)$ podrían estar asociados con relajaciones de tensiones en la interfaz inducidas por los ciclos térmicos. Sólo para la junta $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Au}$, su comportamiento en algunos casos parece seguir la naturaleza aislante del bulk. Sin

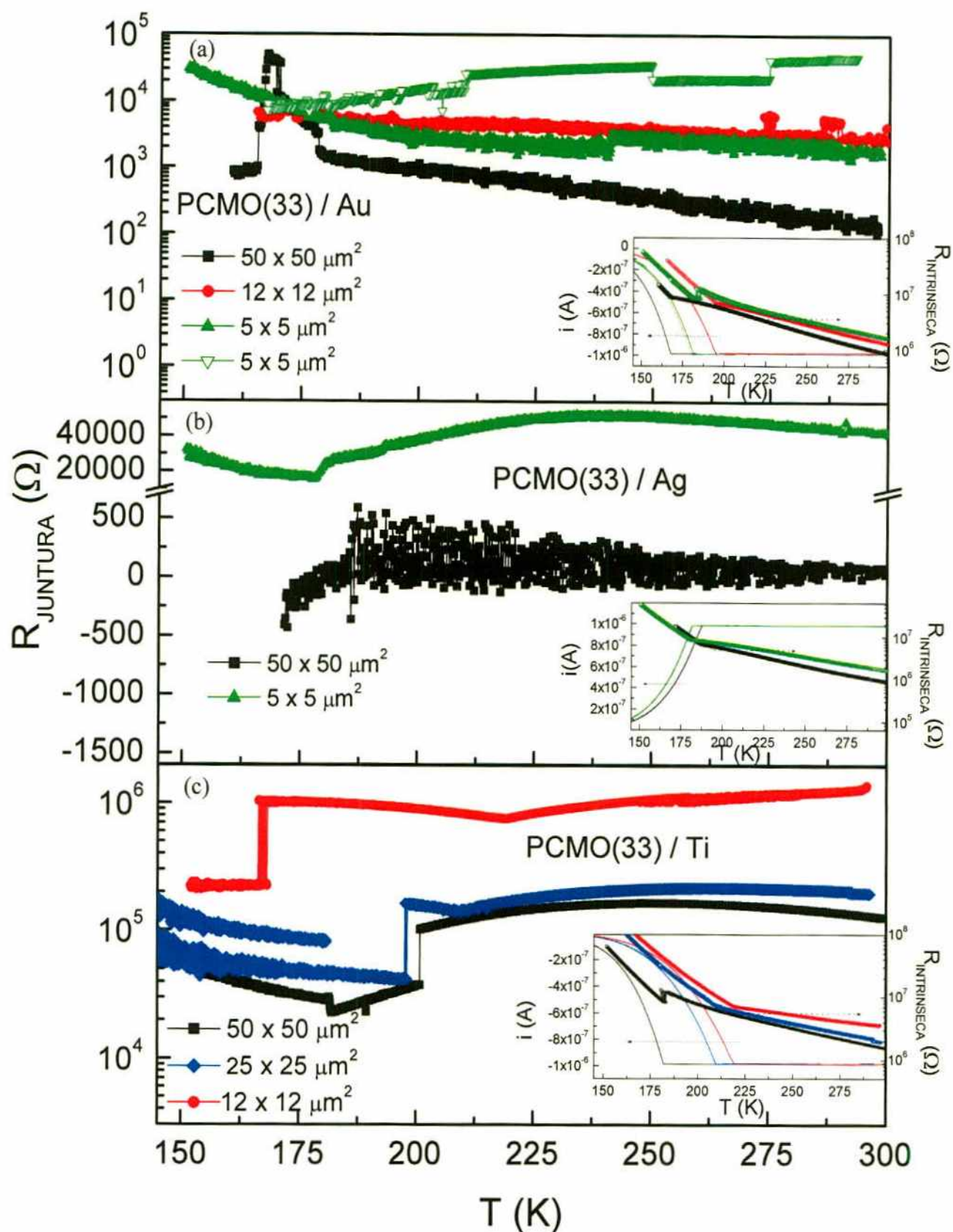


Figura 5.18. $R_{JUNTURA}(T)$ de PCMO(33)/Au (a), PCMO(33)/Ag (b) y PCMO(33)/Ti (c) para dispositivos de distintos tamaños. Insets: Corriente (i) aplicada al dispositivo y resistencia de la pista de PCMO(33) del dispositivo, medida a dos terminales, en función de la temperatura. $R_{JUNTURA}(T)$, $R_{INTRINSECA}(T)$ y $i(T)$ están identificadas por un mismo color para cada dispositivo.

embargo, al igual que en el caso de las juntas de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{Metal}$, se evidencia un incremento de la magnitud de R_{JUNTURA} en función del metal que la compone, que sigue la secuencia $\text{Au} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Ti}$, coincidiendo una vez más con la dependencia de la sensibilidad de estos metales a la oxidación. Ese aumento de la resistencia es tan apreciable que en el caso del Ti no fue posible medir R_{JUNTURA} para los dispositivos de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Con respecto a la dependencia con el área de la junta, si bien R_{JUNTURA} aumenta al disminuir el tamaño del contacto como era de esperar, el producto RA no se independiza del área del dispositivo lo que sería atribuible a las inhomogeneidades en la distribución de la densidad de corriente que presentan estas juntas.

Se puede inferir entonces que también en las juntas de $\text{PCMO}(33)/\text{metal}$ debería aparecer una lámina de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$ desoxigenada de acuerdo a la oxidación del metal de la junta.

5.4.2. Caracterización corriente-tensión de las interfaces $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Metal}$.

Se estudiaron las características de la relación corriente-tensión en diferentes condiciones para las interfaces $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Metal}$. Para ello se midieron curvas $i-v$ a distintas temperaturas tanto para la junta como para la pista de manganita, la cual resultó ser óhmica en todos los rangos estudiados.

En las figuras 5.19 (a), (b) y (c) se muestra la respuesta de los tres tipos de interfaces a temperatura ambiente para las distintas áreas de los dispositivos, y en el inset de la figura 5.19 (c) se ejemplifica la respuesta óhmica de las pistas de manganita para el caso de los dispositivos de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Ti}$. Tanto para las juntas $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Au}$ como $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Ag}$, la curva $i-v$ es lineal para los dispositivos de mayor área, volviéndose no lineal y asimétrica al disminuir su tamaño. Esto hecho sugiere que la respuesta rectificadora de las interfaces con Au y Ag se hace evidente al incrementarse la densidad de corriente.

En las interfaces $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{Ti}$ las curvas $i-v$ no sólo son fuertemente asimétricas para todos los tamaños medidos, sino que presentan una disminución de la conductividad al ciclarlos en corriente. Esto se da especialmente en los dispositivos de menor

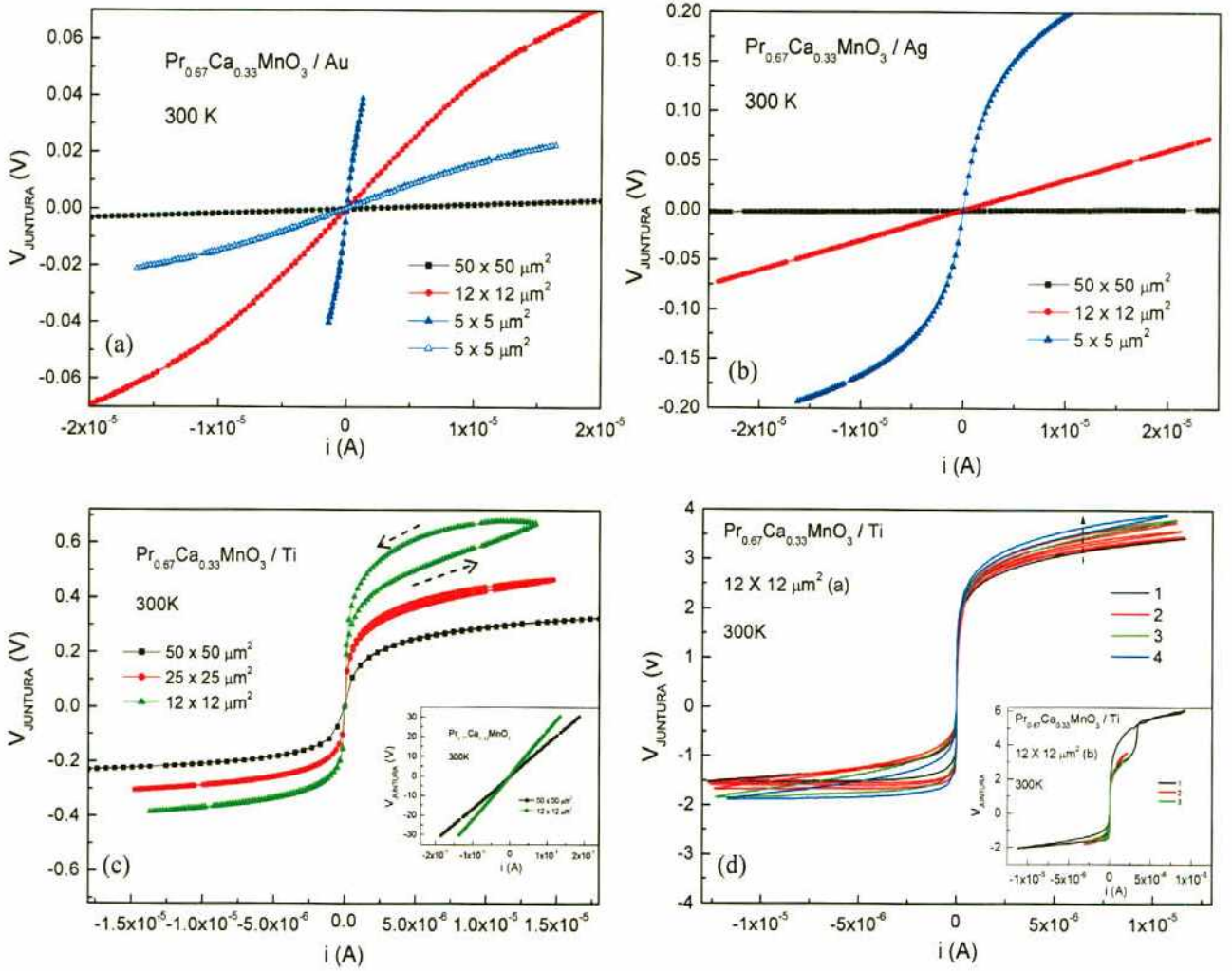


Figura 5.19. Caracterización i - v a 300 K de las juntas PCMO(33)/Au (a), PCMO(33)/Ag (b) y PCMO(33)/Ti (c) para dispositivos de distintos tamaños. Inset (c): curvas i - v a 300 K de las pistas PCMO(33) de los dispositivos de PCMO(33)/Ti. (d) e inset (d): evolución del transporte en la junta de PCMO(33)/Ti en dos dispositivos de $12 \times 12 \mu\text{m}^2$, en función de los sucesivos ciclados en i - v .

área como se puede apreciar para dos juntas distintas de $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ en la figura 5.19 (d) y el inset de 5.19 (d).

Con respecto a la dependencia en temperatura, el transporte en los tres tipos de juntas no presentó sorpresas manteniendo el mismo carácter no-lineal y asimétrico en todo el rango estudiado (figuras 5.20 (a), (b) y (c)). A diferencia de la interfaz LCMO(30)/metal, donde el transporte puede describirse como $i(v) = \beta \cdot v^\alpha$, en las figuras 5.21 (a), (b) y (c) se puede ver que la dependencia que predomina para PCMO(33)/metal al aumentar v es $\log(i/v) \propto v^{0.5}$. Este tendencia para $i(v)$ es esperable tanto para una barrera Schotky como para el efecto Poole-Frenkel. En ambos casos la conductividad es

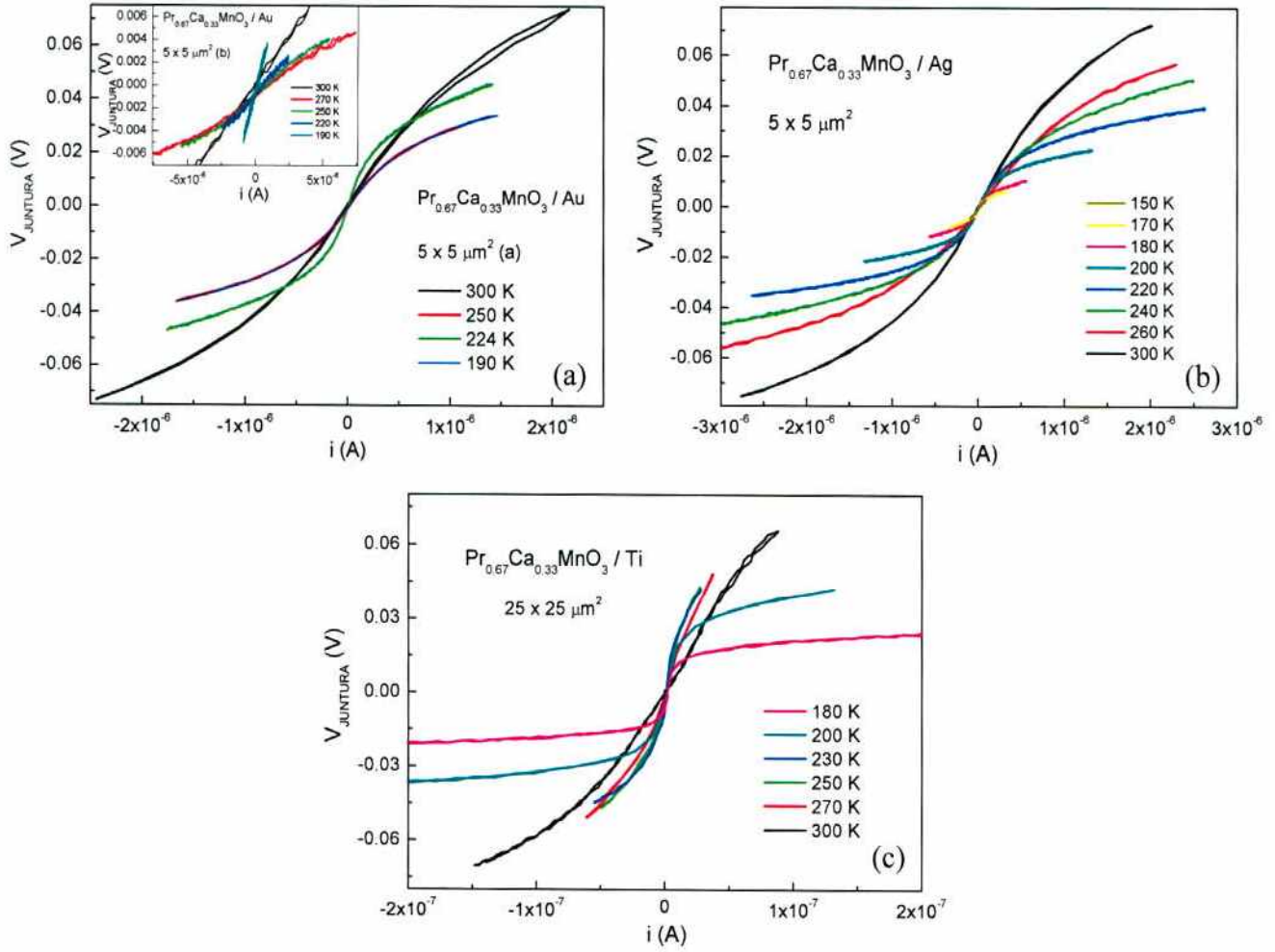


Figura 5.20. Caracterización i - v en función de la temperatura de las junturas. (a) e inset (a) PCMO(33)/Au de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, (b) PCMO(33)/Ag de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (b) y (c) PCMO(33)/Ti de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\lambda \cdot v^{0.5} / kT}, \quad (2)$$

donde σ_0 es la conductividad a campos eléctricos bajos, k es la constante de Boltzman y λ es una constante que depende del mecanismo de transporte.³² Mientras que el efecto Poole-Frenkel está limitado por el bulk generando una respuesta i - v simétrica, el efecto Schotky está limitado por el electrodo y se caracteriza por la rectificación en las curvas (que ha dado origen a su aplicación en diodos).¹⁹

Teniendo en cuenta las características asimétricas del comportamiento observado, se lo podría atribuir *a priori* a una barrera Schotky. Sin embargo, sería necesario un estudio más profundo para confirmar que este sea el principal mecanismo de transporte en la junturas PCMO(33)/metal. Un elemento importante a esclarecer es el rol de las vacancias de oxígeno

en la interfaz, ya que por ejemplo el efecto Poole-Frenkel depende de la presencia de “trampas” para las cargas, papel que en el caso de la interfaz LCMO(30)/metal fue atribuido a dichas vacancias. Además es sabido que es posible incluso una transición del efecto Schotky al efecto Poole-Frenkel en función del campo eléctrico;³³ o de SCLC a Schotky para láminas aislantes si el contacto con el metal es óhmico.³⁴

En particular en las junturas PCMO(33)/Ti, es notable la disminución de la conductividad de la juntura con los ciclados en temperatura y corriente. Esto haría pensar que, al menos en la juntura de Ti, la influencia del electrodo en el mecanismo de transporte es importante. Este tipo de comportamiento fue observado anteriormente por Sawa *et al.*³⁵ en dispositivos de $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ con contactos de Ti a 300 K.

Al igual que para LCMO(30)/Ti, tiene sentido considerar la presencia de una lámina de TiO_x aislante en la interfaz acompañando la capa de $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_{3-\delta}$. Una mayor migración de oxígenos hacia el Ti explicaría la diferencia en las propiedades de transporte con respecto a las junturas de Ag.³⁵ Lamentablemente, el carácter fuertemente aislante del sistema limitó la exploración del comportamiento de la juntura en temperatura.

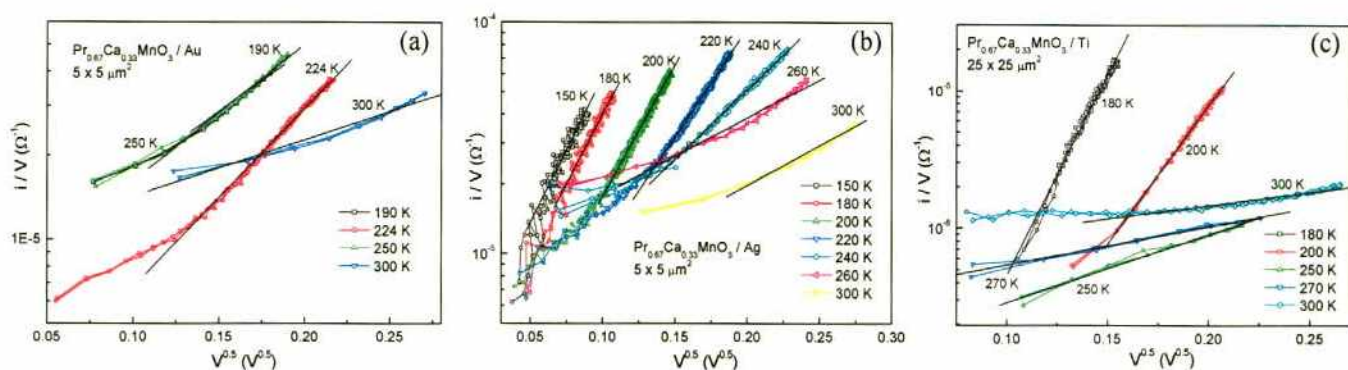


Figura 5.21. Gráficos de i/v vs. $v^{0.5}$ obtenidos partir de las curvas $i-v$ medidas a distintas temperaturas de la figura 5.20 para las junturas de (a) PCMO(33)/Au, (b) PCMO(33)/Ag y (c) PCMO(33)/Ti.

5.5. Memoria resistiva inducida por pulsos eléctricos (efecto *EPIRS*).

La memoria resistiva inducida por pulsos eléctricos, conocida como efecto *EPIRS* (*Electric Pulse Induced Resistance Switching*), ha sido ampliamente estudiada en la literatura y se da no sólo en las manganitas sino en una amplia variedad de óxidos complejos.¹ Este efecto consiste en la conmutación del estado resistivo mediante la aplicación de un pulso de tensión. Los estados resistivos resultan sensibles a la magnitud, polaridad y cantidad de pulsos aplicados. Este efecto consiste Si bien se sabe que está relacionada con las mecanismos de transporte que se desarrollan en las interfaces óxido-metal, aún hoy no se ha logrado una comprensión completa del fenómeno. En este marco resultaba entonces tentador aplicar pulsos eléctricos en estos dispositivos, ya que es posible estudiar simultáneamente la respuesta de R_{JUNTURA} y $R_{\text{INTRINSICA}}$.

Entonces tanto en los dispositivos de LCMO(30)/Metal como en los de PCMO(33)/Metal se exploró también la posibilidad de que se pudiera observar el efecto *EPIRS*. El experimento implicaba medir la diferencia de potencial en función del tiempo mientras se aplicaba una corriente de medición constante (muchos órdenes de magnitud menor que la que circulaba durante el pulsado) alternando con la aplicación de pulsos de tensión positivos y negativos a intervalos de tiempo regulares. En estos experimentos se podía variar la magnitud (hasta ± 30 V) y la duración del pulso ($\sim$ del orden de los milisegundos), la cantidad de pulsos por aplicación y el intervalo de tiempo entre cada una de ellas. Este protocolo de medición había sido desarrollado previamente en nuestro laboratorio por Mariano Quintero, con resultados exitosos en muestras policristalinas de óxidos de manganeso con contactos de Ag.³⁶

De todos los dispositivos estudiados sólo uno de LCMO(30)/Au presentó sensibilidad a la aplicación de pulsos eléctricos. Irónicamente, la diferencia en la respuesta de este dispositivo con respecto a los demás probablemente estaría dado por una falla en la fabricación. A pesar de corresponder a un área nominal de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, un problema de alineación en la litografía provocó que todo el Au depositado in-situ fuera removido durante el ataque con iones de Ar en la zona del contacto; además, la pista de Au depositada posteriormente cubría un A menor que el nominal (ver Capítulo 2 para una descripción

detallada de la fabricación). Este hecho pudo confirmarse por microscopía y es coherente con el incremento de su resistencia con respecto a las de las otras áreas medidas.

Se midió R_{JUNTURA} y $R_{\text{INTRINSECA}}$ en función de la temperatura con una corriente de medición de $30\ \mu\text{A}$, mientras se aplicaban pulsos alternados de $\pm 10\ \text{V}$ de $2\ \text{ms}$ de duración cada $300\ \text{segundos}$. En la figura 5.22 se puede ver R_{JUNTURA} en función del tiempo (t). Al disminuir T , se empieza a evidenciar la conmutación entre dos estados de conducción en la junta según sea el pulso de tensión positivo o negativo. Dichos estados difieren a lo sumo en $\approx 1\ \Omega$ a $85\ \text{K}$. Al calentar la muestra, nuevamente este efecto empieza a disminuir hasta dejar de apreciarse. Dado que la diferencia de potencial es aplicada a la pista de manganita del dispositivo y $R_{\text{INTRINSECA}}$ crece con T (para $T < T_{\text{MI}}$), la diferencia de potencial efectiva sobre la junta disminuye con T haciendo que el efecto se vuelva despreciable al aumentar la temperatura. Sin embargo, en la resistencia de la pista de manganita el pulsado no produce ningún efecto apreciable en todo el rango medido, ni siquiera acompañando a la junta como se puede ver en el inset de la figura 5.22.

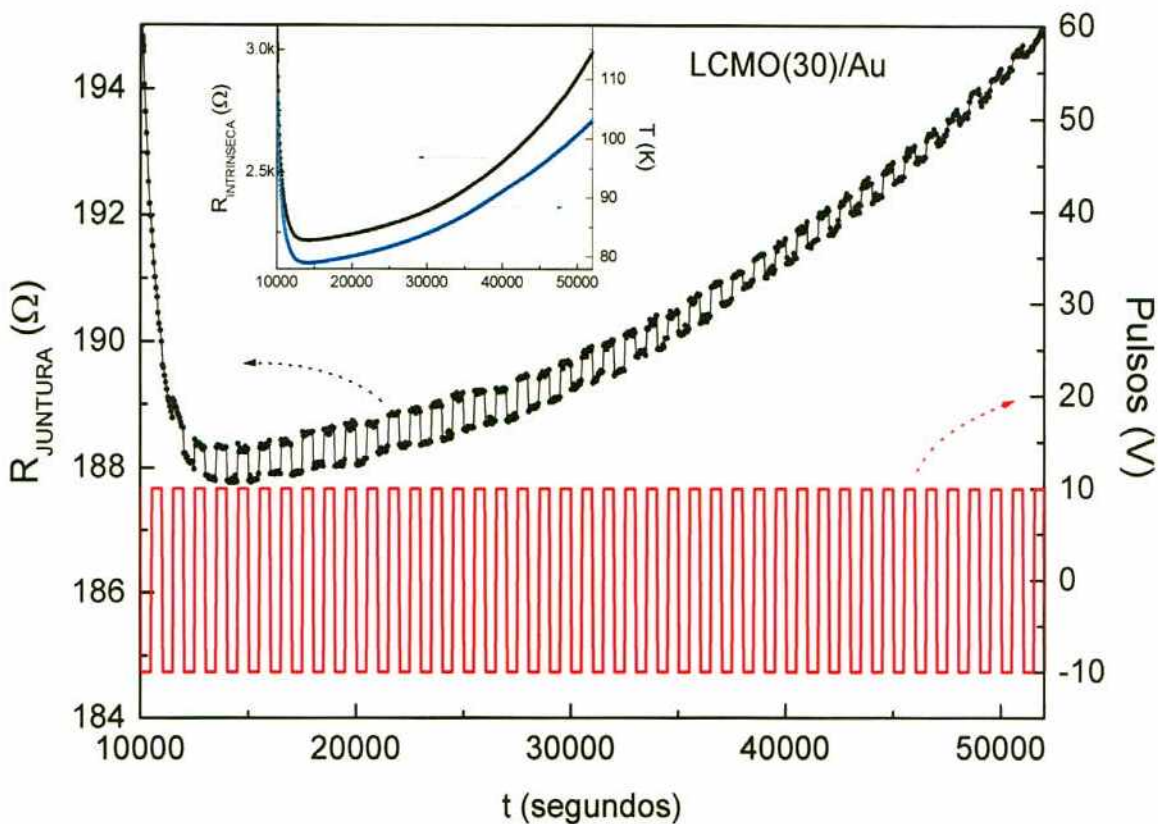


Figura 5.22. Resistencia de una junta LCMO(30)/Au en función del tiempo (t), enfriando y calentando aplicando pulsos de $+10\ \text{V}$ y $-10\ \text{V}$ (en rojo en el gráfico). Inset: $R_{\text{INTRINSECA}}$ y temperatura en función de t durante el mismo experimento, donde $R_{\text{INTRINSECA}}$ es la resistencia de la pista de LCMO(30) a la que se le aplicaba los pulsos. La interfaz del dispositivo fue irradiada con iones de Ar y el Au fue depositado *ex-situ*.

En un segundo experimento se enfrió la muestra sin aplicar pulsos hasta 85 K. Luego se midió R_{JUNTURA} y $R_{\text{INTRINSECA}}$ en función del tiempo a temperatura constante, variando la magnitud de los pulsos desde ± 5 V hasta ± 20 V (~ 2 ms cada 300 segundos). Se encontró que al aumentar la tensión de los pulsos, aumentaba la diferencia entre los estados de conducción. En este caso el efecto se hizo presente también en $R_{\text{INTRINSECA}}$ aunque en forma mucho menos notable. Esto podría atribuirse a que esta última se mide a dos puntas con una asimetría importante en el área de los contactos.³⁶ Como la diferencia de potencial es aplicada entre la juntura y uno de los electrodos de la pista (figura 5.2), entonces la caída de tensión en la juntura es mucho menor que el pulso aplicado poniendo en evidencia aún más la sensibilidad de la juntura a los pulsos de tensión. En la figura 5.23 se comparan estas resistencias normalizadas a su valor a $t = 0$, antes de comenzar a pulsar. También se puede ver que al aplicar -20 V (luego de +20 V) se modificó en forma irreversible el estado de conducción, disminuyendo ambas resistencias a un estado en el que ya no fueron afectadas por el pulsado eléctrico. (Es probable que el "daño" irreversible que resultó en un incremento de la conducción en la juntura haya sido consecuencia de un efecto por calentamiento)

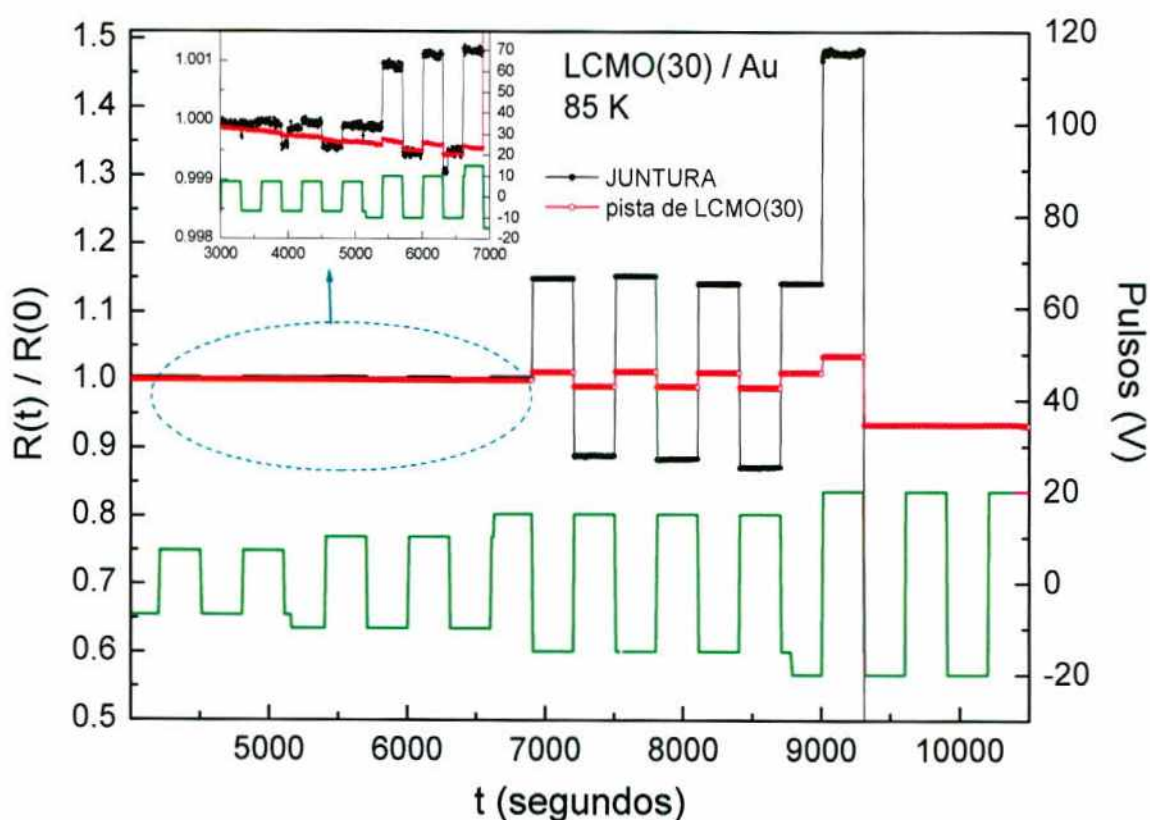


Figura 5.23. $R(t)$ normalizada al valor sin pulsar $R(0)$ en función del tiempo a 85 K de la juntura LCMO(30)/Au (negro) y de la pista de LCMO(30) (rojo) en un dispositivo donde la juntura fue atacada con iones de Ar. Durante el transcurso del experimento se fue aumentando progresivamente la magnitud de los pulsos de tensión (verde). Inset: ampliación de la región de pulsos de menor tensión.

La dependencia del efecto en la juntura con la temperatura posiblemente no sea intrínseco, y se deba simplemente al diseño del dispositivo sumado a un artificio del experimento. Por un lado, la tensión aplicada se divide entre la resistencia de la pista de manganita y la juntura, que se encuentran en serie. Al disminuir $R_{INTRINSECA}$ para $T < T_{MI}$, el pulso de tensión sobre la juntura comienza a ser cada vez mayor favoreciendo el efecto sobre la misma. Una forma de sortear este problema, que no se llevó a cabo en este trabajo, sería aplicar pulsos de corriente en lugar de tensión. Por otro lado, que $R_{INTRINSECA} \gg R_{JUNTURA}$ en el resto de los dispositivos es posiblemente el principal motivo por el que no se pudo apreciar este efecto en los mismos, salvo en el caso en que la calidad del contacto estuvo fortuitamente empeorada. Al parecer sería necesario aplicar a estos dispositivos diferencias de potencial demasiado elevadas (pudiendo por ejemplo calentar involuntariamente la pista de manganita durante la aplicación) para obtener una $V_{JUNTURA}$ que afectara el estado de conducción de la interfaz.

Una primera conclusión de estos resultados es que si se quisiera explotar este efecto debería optimizarse el diseño de los dispositivos del tal forma de poder aplicar los pulsos en forma más directa sobre la interfaz. Sin embargo, los resultados presentados aportan a sustentar que el efecto *EPIRS* está localizado en el contacto, dependiendo fuertemente de sus características, y no modifica las propiedades intrínsecas del bulk.

Un hecho anecdótico es que un efecto de memoria resistiva, relacionado con la aplicación de pulsos de corriente, ya había sido observado previamente en las tricapas de la

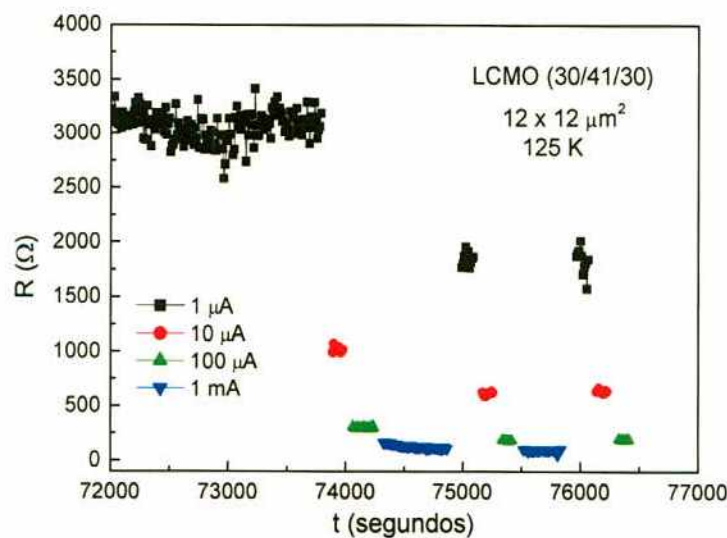


Figura 5.24. Resistencia en función del tiempo del dispositivo de $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ de la tricapa LCMO(30/41/30) de la figura 5.1, medida a 125 K. El experimento consistió en repetir la aplicación secuencial de distintos valores de corrientes.

figura 5.1, cuya superficie del electrodo superior habia sido atacado con iones de Ar antes de depositar el metal de los contactos. En la figura 5.24 se muestra la resistencia en función del tiempo a temperatura constante (125 K) de un dispositivo de $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ de la tricapa LCMO(30/41/30). Al repetir la secuencia $1 \mu\text{A} \rightarrow 10 \mu\text{A} \rightarrow 100 \mu\text{A} \rightarrow 1000 \mu\text{A}$ varias veces consecutivas observamos que el estado inicial de conducción era modificado al aplicar una corriente mayor. Es decir que el sistema tenía memoria de la corriente máxima aplicada. Sin embargo en ese caso, la complejidad del dispositivo no ayudó a la comprensión de la naturaleza del fenómeno, ya que la interfaz manganita/metal estaba en serie con la tricapa de manganita.

5.6 Discusión general sobre las propiedades de transporte eléctrico de las interfaces manganita/metal.

En las secciones anteriores se mostró que la resistencia en función de la temperatura y las caracterizaciones $i-v$ de las junturas $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{metal}$ y $\text{Pr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{metal}$ dependen fuertemente del metal para las dos manganitas estudiadas. En particular en la sección 5.3.1 se mostró que la resistencia de las junturas $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3/\text{metal}$ presenta un segundo máximo en $T_J < T_{M1}$ que depende del metal de la juntura. Las mediciones de magnetorresistencia en estas junturas revelan un pico negativo de $\text{MR}_{\text{JUNTURA}}$ acompañando el máximo de $R_{\text{JUNTURA}}(T)$ en T_J . La combinación de estos resultados sugieren fuertemente la existencia de una capa de $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_{3-\delta}$ en la interfaz, que conserva la epitaxialidad de la película y cuya temperatura de transición PMM-FMM es reducida como consecuencia de su desoxigenación.

Analizando en conjunto lo obtenido con ambas manganitas, se puede concluir que la manganita próxima a la interfaz presenta propiedades de transporte distintas a las del bulk, atribuibles principalmente a la presencia de vacancias de oxígeno en su superficie. Como se discutió en la sección 5.3.1, no es necesaria la presencia de un metal que contribuya a su desoxigenación. Estas diferencias entre las propiedades superficiales y de volumen son intrínsecas a la ruptura de simetría en la superficie de un cristal, siendo muy sensibles a fluctuaciones de la composición y la estructura en su terminación. Una evidencia de ello es la aparición de $T_J < T_{M1}$ observada en la juntura de LCMO(30)/Au. En este trabajo se mostró

que las características de la superficie de la manganita dependen tanto del material depositado sobre ella, que actúa directamente sobre la cantidad de vacancias de oxígeno, como de los procesos a los que es sometida (figura 5.1, y 5.22-5.24). De esta forma es posible modificar y controlar localmente sus propiedades magnéticas y eléctricas, sin que ello implique una pérdida de la calidad cristalina de la manganita.

También las curvas $i-v$ presentaron características generales comunes a ambas junturas (LCMO(30)/metal y PCMO(33)/metal). La tendencia de $i(v)$ a alejarse del comportamiento óhmico sigue el sentido de la capacidad de oxidación de los metales de la junta ($Au \rightarrow Ag \rightarrow Ti$). A diferencia de las junturas manganita/Ti, cuyas propiedades de transporte sugieren fuertemente la presencia de una capa de TiO_x en la interfaz, los resultados obtenidos con Au y Ag sugerirían que se trata simplemente de una interfaz manganita/metal.

En particular para la interfaz LCMO(30)/metal, el transporte el transporte está limitado por el bulk y puede describirse como $i(v) = \beta \cdot v^\alpha$ pudiéndose ser óhmico o SCLC, según las condiciones del sistema. El régimen SCLC pondría en evidencia la presencia de carga espacial “atrapada” en una distribución de niveles de energía para LCMO(30)/Ti. La cristalinidad de la muestra sugiere una baja densidad de defectos, proponiendo a las vacancias de oxígeno como los principales candidatos para este rol. En el caso de PCMO(33)/metal, el carácter fuertemente aislante del PCMO(33) parece determinar que el comportamiento esté limitado por el electrodo y las características de $i(v)$ responden a la dependencia esperada para el efecto Schotky (ecuación 2). Sin embargo, esto no significaría la ausencia de carga atrapada (que marcaría una diferencia con LCMO(30)/Metal) sino simplemente la imposibilidad de desanclar estas cargas en el rango de $i-v$ y T explorados. En general, en este tipo de junturas el mecanismo de transporte es muy dependiente del valor del campo eléctrico aplicado y dar una única explicación abarcativa no ha sido posible.^{20,23}

El efecto EPIRS ha sido interpretado anteriormente en términos de cambios en la localización de vacancias de oxígenos en la interfaz óxido-metal²⁴ y ha sido asociado a la presencia de una capa de manganita desoxigenada en el contacto.³⁵ Los resultados presentados en este trabajo aportan nuevas evidencias experimentales a favor de la existencia de vacancias de oxígeno localizadas en la interfaz. Además en el caso en que fue posible medir este efecto, se pudo comprobar que la aplicación de pulsos de tensión modifica la propiedades de conducción de la interfaz sin afectar las propiedades intrínsecas del bulk. Por otro lado, la presencia del efecto EPIRS sólo en muestras cuya superficie fue levemente dañada sugiere la

introducción de defectos en la interfaz como un posible mecanismo para incrementar el efecto.

Con respecto a la magnetorresistencia positiva obtenida para la junta LCMO(30)/metal en $T_J \leq T \leq T_{MI}$, los resultados presentados aquí demuestran que este efecto no es exclusivo de las juntas manganita/STO-N. Por el contrario, pareciera tratarse de una generalidad. La independencia de esta MR de las características del metal de la junta, sugeriría que éste es un efecto relacionado directamente con la superficie de la manganita y posiblemente también con la geometría CPP.

Finalmente, se han podido interpretar cualitativamente los resultados obtenidos. A diferencia de otros sistemas, la geometría de los dispositivos y la cristalinidad de las muestras han permitido identificar en forma limpia y directa las contribuciones a las propiedades de transporte en volumen y en superficie de la manganita. Es necesario aún profundizar en este estudio para lograr una comprensión mejor de los mecanismos de transporte involucrados.

Referencias

- ¹ A. Baikalov, Y. Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue y C. W. Chu, Appl. Phys. Lett. **83**, 957 (2003).
- ² M. Quintero, A. G. Leyva, and P. Levy, Appl. Phys. Lett. **86**, 242102 (2005).
- ³ T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **86**, 12107 (2005).
- ⁴ L. Mieville, D. Worledge, T. H. Geballe, R. Contreras y K. Char, Appl. Phys. Lett. **73**, 1736 (1998).
- ⁵ A. Plecenik, K. Fröhlich, J. P. Espinós, J. P. Holgado, A. Halabica, M. Pripko, A. Gilabert, Appl. Phys. Lett. **81**, 859-861 (2002).
- ⁶ P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, y S. -W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **75**, 3336 (1995).
- ⁷ Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo y Y. Tokura, Phys. Rev. B **53**, R1689 (1996).
- ⁸ J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair y R. Meservey, Appl. Phys. Lett. **69**, 708 (1996).
- ⁹ J. Choi, J. Zhang, S.-H. Liou, P. A. Dowben and E. W. Plummer, Phys. Rev. B **59**, 13459 (1999).
- ¹⁰ M. P. de Jong, I. Bergenti, W. Osikowics, R. Friedlein, V. A. Dediu, C. Taliani y W. R. Salaneck, Phys. Rev. B **73**, 052403 (2006).
- ¹¹ J. M. Pruneda, V. Ferrari, R. Rurali, P. B. Littlewood, N. A. Spaldin y E. Artacho, Phys. Rev. Lett. **99**, 226101 (2007).
- ¹² H. Dulli, E. W. Plummer, P. A. Dowben, J. Choi y S. -H. Liou, Appl. Phys. Lett. **77**, 570 (2000).
- ¹³ V. S. Amaral, J. P. Araújo, A. A. C. S. Lourenço, P. B. Tavares, Y. G. Pogorelov, J. B. Sousa and J. M. Vieira, J. Mag. Mat. **226 - 230**, 942 -944 (2001).
- ¹⁴ J. R. Sun, C. F. Yeung, K. Zhao, L. Z. Zhou, C. H. Leung, H. K. Wong, B. G. Shen, Appl. Phys. Lett. **76**, 1164-1166 (2000).
- ¹⁵ H. Tanaka, J. Zhang y T. Kawai, Phys. Rev. Lett. **88**, 27204 (2002).
- ¹⁶ F. X. Hu, J. Gao, J. R. Sun y B. G. Shen, Appl. Phys. Lett. **83**, 1869 (2003).
- ¹⁷ J. R. Sun, G. J. Liu, S. Y. Zhang, H. W. Zhang, X. F. Han y B. G. Shen, Appl. Phys. Lett. **86**, 242507 (2005).
- ¹⁸ J. P. McKelvey, "Física del estado sólido y de semiconductores", Ed. Limusa (1976).
- ¹⁹ D. A. Neamen, "Semiconductor physics and devices: basic principles", Ed. McGraw-Hill (2003).

- ²⁰ D. S. Shang, Q. Wang, L. D. Chen, R. Dong, X. M. Li, W. Q. Zhang, Phys. Rev. B **73**, 245427 (2006).
- ²¹ "Handbook of chemistry and physics", Ed. CRC (1997).
- ²² A. Rose, Phys. Rev. **97**, 1538 (1955).
- ²³ D. S. Shang, L. D. Chen, Q. Wang, W. Q. Zhang, Z. H. Wu, y X. M. Li, Appl. Phys. Lett. **89**, 172102 (2006).
- ²⁴ M. Quintero, P. Levy, A. G. Leiva y M. J. Pozenberg, Phys. Rev. Lett. **98**, 116601 (2007).
- ²⁵ H. Y. Hwang, S- W. Cheong, N. P. Ong, y B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **77**, 2041 (1996).
- ²⁶ H. B. Lu, G. Z. Yang, Z. H. Chen, S. Y. Dai, Y. L. Zhou, K. J. Jin, B. L. Cheng, M. He, L. F. Liu, H. Z. Guo, Y. Y. Fei, W. F. Xiang y L. Yan, Appl. Phys. Lett. **84**, 5007 (2004).
- ²⁷ H. B. Lu, S. Y. Dai, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, B. L. Cheng, K. J. Jin, L. F. Liu, G. Z. Yang y X. L. Ma, Appl. Phys. Lett. **86**, 32502 (2005).
- ²⁸ D. J. Wang, Y. W. Xie, C. M. Xiong, B. G. Shen y J. R. Sun, Europhys. Lett. **73**, 401 (2006).
- ²⁹ J. R. Sun, C. M. Xiong, Y. F. Chen, B. G. Shen y L. Kang, Europhys. Lett. **66**, 868 (2004).
- ³⁰ V. S. Amaral, A. A. C. S. Lourenço, J. P. Araujo, A. M. Pereira, J. B. Sousa, P. B. Tavares, J. M. Vieira, E. Alves, M. F. da Silva y J. C. Soares, J. Appl. Phys. **87**, 5570 (2000).
- ³¹ M. Ziese y S. P. Sena, J. Phys. Condens. Matter **10**, 2727 (1998).
- ³² J. G. Simmons, Phys. Rev. **155**, 657 (1967).
- ³³ J. G. Simmons, Phys. Rev. **166**, 912 (1968).
- ³⁴ R. I. Frank y J. G. Simmons, J. Appl. Phys. **38**, 832 (1967).
- ³⁵ A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki y Y. Tokura, App. Phys. Lett. **85**, 4073 (2004).
- ³⁶ M. Quintero, *Propiedades eléctricas y magnéticas de $\text{La}_{0.625-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$* , Tesis de Doctorado en Física, Universidad Nacional de General San Martín (2007).

Capítulo 6

Conclusiones Generales

El trabajo principal a lo largo de esta Tesis consistió en explorar las características del estado de coexistencia de fases en películas delgadas epitaxiales de $La_{1-x}Ca_xMnO_3/NdGaO_3$, enfocándose en explotar su funcionalidad en diversos tipos de dispositivos con la finalidad de encarar algunos aspectos de interés del transporte eléctrico en manganitas, como es el caso de la resistencia de las paredes de dominios magnéticos y/o la conducción a través de un medio inhomogéneo. Este trabajo se centró en comprender y controlar las propiedades magnéticas de la fase FM y sólo tangencialmente se abordó la posibilidad de modificar el estado de separación de fases.

La competencia existente entre los distintos estados posibles en las manganitas permite que la coexistencia de fases pueda desarrollarse o modificarse mediante estímulos muy diferentes (campo magnético, desorden químico, etc). En el caso de las películas delgadas epitaxiales, las tensiones estructurales inducidas por el sustrato pueden modificar dramáticamente sus propiedades eléctricas y magnéticas cuando se las compara con la misma composición sintetizada en volumen. Dentro de este contexto, en el Capítulo 3 se describieron las características macroscópicas y microscópicas de la coexistencia de fases originada en películas epitaxiales de $La_{1-x}Ca_xMnO_3/NdGaO_3$ con $0.40 \leq x \leq 0.45$. A pesar de la similitud estructural entre la manganita y el sustrato que permitió el crecimiento de películas monocristalinas, el diagrama de fases obtenido se vio fuertemente afectado con respecto al del

bulk. Estos resultados motivaron la fabricación de dispositivos en los que se pudiera estudiar estas inhogencidades en forma más directa. La elección de la composición explorada ($0.40 \leq x \leq 0.41$) en esta Tesis, con una fracción percolativa de fase FMM ($\sim 50\%$), dió lugar a la conducción de corriente polarizada en espín a lo largo de filamentos FMM, permitiendo sensor eléctricamente las propiedades micromagnéticas locales.

Los resultados obtenidos para los dispositivos CPP de $La_{0.60}Ca_{0.40}MnO_3$ (Capítulo 3) manifestaron características novedosas relacionadas con la naturaleza inhomogénea de estas películas. Una combinación acertada de la geometría CPP y la coexistencia de fases, resultó en una respuesta magnetorresistiva inesperada a temperaturas bajas ($T \ll T_{MI}$) para dispositivos hechos de un único compuesto (como se demostró para dispositivos de $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ con la misma geometría). Aparentemente el anclaje de dominios FM en defectos originados en el cristal por el ataque con iones de Ar (utilizado para la fabricación de los dispositivos) podrían estar incrementando el campo coercitivo de zonas más expuestas al ataque, sin alterar la continuidad cristalina ni composicional. Esto podría entenderse si el acople entre las regiones FMM, que se encontrarían formando nanoestructuras magnéticas dentro del cristal, es suficientemente débil como para permitir que las propiedades micromagnéticas de la muestra pudieran ser localmente sensibles a agentes externos. Según la interpretación cualitativa expuesta en el Capítulo 3 (figura 3.12), la respuesta magnetorresistiva obtenida a campos bajos en estos dispositivos de LCMO(40) estaría relacionada con la formación de paredes de dominio FM dentro de estas nanoestructuras como consecuencia de la presencia de regiones con distintos campos coercitivos.

Estos resultados aportaron en la dirección de diseñar dispositivos cuya funcionalidad se basara en el control de estas nanoestructuras magnéticas dentro del cristal. Con esta idea se utilizaron películas de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, con $0.40 \leq x \leq 0.41$, como separador entre dos láminas FMM homogéneas en dispositivos de tricapas epitaxiales (Capítulo 4). La presencia de la lámina intermedia de $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ con $0.40 \leq x \leq 0.41$ debilitó el acoplamiento FM entre las láminas de $La_{0.70}Ca_{0.30}MnO_3$ permitiendo canales de conducción de la corriente polarizada en espín. Los estados de alta y baja resistencia obtenidos en $R(B)$ se pudieron correlacionar con las configuraciones antiparalela y paralela de los electrodos. La diferencia entre el estado de alta y baja resistencia se pudo asociar a la resistencia eléctrica de paredes de dominio FM localizadas en los filamentos percolativos de la capa intermedia que se formarían en el estado antiparalelo. El espesor de la lámina intermedia (δ), que era menor o a lo sumo del orden del

ancho natural reportado para una pared de dominio en manganitas, limitó la posibilidad de formación de más de una pared entre los electrodos. Esta condición sobre δ sumada a la geometría CPP, que fue fundamental para simplificar la interpretación de los resultados, permitió cuantificar la resistencia de dichas paredes. Se obtuvo $RA \geq 10^{-11} \Omega.m^2$ encontrándose además que dependería de x y δ (inset derecho de la figura 4.13). Este resultado es varios órdenes de magnitud mayor al esperado en manganitas según la teoría de doble intercambio y comparable (e incluso mayor) que lo reportado en dispositivos de manganita con nanoconstricciones geométricas. Si bien no hay que descartar que la separación de fases esté jugando algún rol en el incremento de RA, la escala de las dimensiones involucradas sugiere que las paredes de dominio podrían estar constreñidas geométricamente. La sección de los filamentos FMM (< 100 nm) limitarían las paredes lateralmente (notar que esta constricción también estaría presente en los filamentos FMM de los dispositivos CPP de LCMO(40)) mientras que δ impondría la condición vertical. Esto explicaría que al disminuir δ se incrementa RA.

La diferencia fundamental entre estas nanoconstricciones y las reportadas anteriormente en otros dispositivos, radica en la forma de fabricación de las mismas. Usualmente las nanoconstricciones se definen removiendo el material atacándolo con iones de Ar. Esta técnica produce un daño lateral que dificulta la estimación real del ancho de la constricción. En nuestro caso las nanoestructuras magnéticas se estarían formando dentro de un cristal continuo, donde la arquitectura estaría dada simplemente por la coexistencia de fases y eventualmente (como es el caso de nuestras tricapas) por la alternancia con capas de composición similar que mantienen la epitaxialidad, conservando la continuidad cristalina. Un factor adicional que resulta promisorio para las potenciales aplicaciones de estas nanoestructuras es la repetibilidad encontrada por CAF y MFM a escala nanoscópica (Capítulo 3) que se reflejó en la alta reproducibilidad de los resultados de transporte macroscópico de todos los dispositivos descriptos en esta Tesis (figuras 3.9 y 4.12).

Adicionalmente encaré el estudio de las interfaces manganita/metal motivada por intentar comprender el rol de la resistencia de contactos en el transporte eléctrico de los dispositivos descriptos en los Capítulos 3 y 4. Para ello se fabricaron dispositivos en los que se pudiera medir directamente la resistencia a cuatro terminales de la interfaz manganita/metal. Teniendo en cuenta la influencia de los procesos a los que se somete la superficie del cristal sobre sus propiedades de transporte (figura 5.1), se preservó

especialmente la calidad de la juntura, depositando los metales *in-situ* sobre las películas delgadas epitaxiales de manganita. Se estudiaron en particular las interfaces de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ y $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ con Au, Ag, y Ti (Capítulo 5). Se pudo confirmar que la manganita en la interfaz presenta propiedades de transporte y magnéticas distintas a las del bulk, que dependieron además del metal depositado, profundizándose con la capacidad de oxidación del mismo. Las características encontradas en el transporte de la interfaz fueron coherentes con la presencia de una capa de manganita desoxigenada localizada en la superficie, sugiriendo que la oxidación del metal se daría a expensas del oxígeno de la manganita de la juntura, sin perjudicar la calidad cristalina de la manganita.

Al analizar a partir de las características corriente-tensión, los posibles mecanismos de transporte que se desarrollaban en la juntura se encontró que en el caso $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ /Metal las respuestas no-ohmicas se podían encuadrar en el marco del mecanismo de corriente limitada por la carga espacial (SCLC). La dependencia $i-v$, que en SCLC está condicionada por la presencia de defectos, también presentó una correlación con el metal, sugiriendo una relación entre los defectos y las vacancias de oxígeno. En el caso de la juntura $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ /Metal, aunque también mostró una dependencia con el metal de la interfaz, se pudo interpretar su comportamiento como una juntura tipo Schotky, probablemente condicionada por el carácter fuertemente aislante del $Pr_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$. Sin embargo, los mecanismos de transporte en este tipo de junturas son fuertemente dependientes de la diferencia de potencial aplicada, y sería necesario un mayor análisis para obtener una comprensión más abarcativa de los mismos.

Otro resultado a remarcar en las junturas $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ /Metal fue la observación de magnetorresistencia positiva. Este resultado inesperado en manganitas había sido reportado previamente en heterojunturas epitaxiales óxido-óxido de manganita/STO-N siendo atribuido en ese caso a la juntura. Sin embargo, su presencia en junturas con metales normales indicaría que el efecto sólo estaría relacionado con la manganita superficial y posiblemente también con la geometría CPP, aunque no fue posible aún encontrar una interpretación satisfactoria a este efecto.

Una técnica que accidentalmente surgió como herramienta potencial para la generación de defectos localizados en muestras monocristalinas durante el transcurso de esta Tesis, fue el ataque con iones de Ar. De esta forma se pudo incrementar el campo coercitivo de alguna región FM dentro de un dispositivo, como es el caso de las tricapas o los

dispositivos CPP de composición única, actuando indirectamente sobre las propiedades magnéticas de las estructuras FM dentro del cristal. Además se encontró que la introducción de defectos superficiales adicionales en la interfaz de las juntas manganita/metal podrían favorecer al efecto EPIRS.

En general se puede encontrar como hilo conductor entre los diferentes resultados expuestos en esta Tesis la posibilidad de modificar y controlar las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales sin alterar su calidad cristalina. La exploración de la funcionalidad de las nanoestructuras magnéticas generadas en el estado de coexistencia de fases en manganitas se presenta en este trabajo como un potencial punto de partida para un enfoque alternativo de encarar la nanotecnología. Por otro lado, las características encontradas para la interfaz manganita metal aportarían en la comprensión del rol de las vacancias de oxígeno, en el marco del interés actual sobre las propiedades de las interfases óxido/metal. Incluso se podría especular en la combinación a futuro de ambas para la aplicación en dispositivos de óxidos multifuncionales.

Apéndice A: Magnetorresistencia

El concepto de magnetorresistencia (MR) consiste simplemente en el cambio de la resistencia eléctrica bajo la influencia de un campo magnético. La magnetorresistencia se puede originar en mecanismos muy distintos, como consecuencia directa de las propiedades intrínsecas de un material (como es el caso de las manganitas) o condicionada extrínsecamente por el diseño y/o la geometría del sistema (como por ejemplo la magnetorresistencia gigante). Las aplicaciones tecnológicas de la MR han llevado a desarrollar diferentes sistemas con la finalidad de incrementar su magnitud. A continuación se resumen los fenómenos magnetorresistivos más usuales, y se discuten algunos aspectos adicionales de la MR en manganitas.

A.1. Magnetorresistencia ordinaria.

Cuando un campo magnético es aplicado a un metal no-magnético o a un semiconductor, la fuerza de Lorentz actúa sobre los portadores de carga en movimiento. Este efecto, que está fuertemente ligado al efecto Hall clásico, dependerá de la dirección de B con respecto al campo eléctrico aplicado, como se representa en la figura A.1. La magnetorresistencia es usualmente positiva en los metales no-magnéticos, es decir que R se incrementa en presencia de B , y su efecto es muy chico para campos magnéticos moderados ($MR \leq 1\%$, con excepción de algunos semiconductores).

A.2. Magnetorresistencia de anisotropía (AMR).

La resistencia de algunos materiales magnéticos, como son los metales FM o algunos óxidos, es anisotrópica en presencia de un campo magnético. Este efecto es conocido como magnetorresistencia de anisotropía (AMR) y cambia según la orientación relativa entre la

magnetización de la muestra y la dirección de la corriente eléctrica. La AMR se origina en la asimetría de la sección transversal de *scattering* de los electrones de conducción debido al acoplamiento espín-órbita en presencia de B (figura A.2). La magnitud de la AMR es típicamente $\sim 5\%$ a temperatura ambiente en ciertas aleaciones de Ni y Fe, y ya ha sido aplicada en cabezales de lectura de sistemas de almacenamiento magnético en discos rígidos.

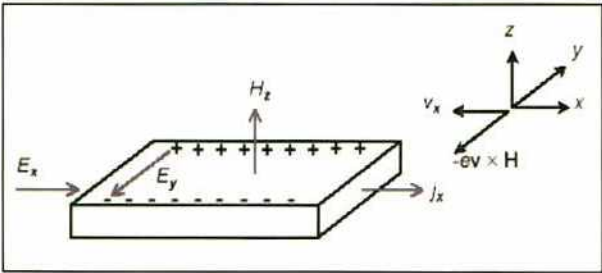


Figura A.1. Esquema de un sistema que presenta la MR ordinaria, como los metales no magnéticos o los semiconductores. E_x y E_y son las componentes del campo eléctrico en el plano de la muestra, y H_z es el campo magnético en la dirección perpendicular al plano de la muestra, y j_x representa la corriente aplicada. Reproducido de [3].

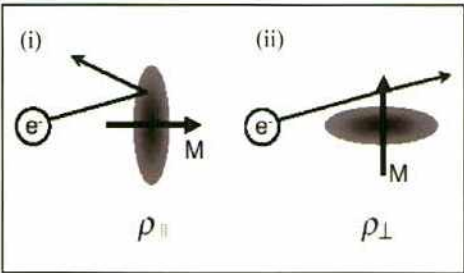


Figura A.2. Esquema representando la interacción del electrón (e^-) según la orientación de la magnetización de la muestra en la AMR. (i) $M \parallel j$. (ii) $M \perp j$. Reproducido de [3]

A.3. Magnetorresistencia gigante (GMR).

En 1988 una MR $\sim 50\%$ a 4.2 K fue descubierta por Baibich et al.¹ en multicapas en las que se alternaba un material FM (Fe) con uno no magnético (Cr). El espesor del espaciador no magnético permitía que predominara el acoplamiento AFM entre las láminas de Fe. Posteriormente se descubrió que la interacción entre las láminas FM oscila entre un intercambio FM y AFM dependiendo del espesor del espaciador. Este efecto denominado magnetorresistencia gigante (GMR) ha sido ampliamente explorado en diferentes sistemas de multicapas, granulares, etc. y tanto en configuración CIP como CPP, obteniéndose una GMR $\sim 10\%$ a temperatura ambiente.

En la GMR el transporte es gobernado por la polarización de espín de los electrones. La corriente se puede modelar como dos canales de espín. Un canal corresponderá a los espines paralelos a la magnetización y el otro a los espines antiparalelos a ella. El *scattering* difusivo es dependiente de la orientación relativa entre M y el espín, haciendo que la

conducción del canal antiparalelo sea menor que la del paralelo. Modificando la orientación magnética de las capas FM mediante la aplicación de campo magnético, se puede alternar entre el estado de máxima y mínima conducción. En la figura A.3 se describe estos estados en configuración CIP.

Las aplicaciones tecnológicas de este efecto fueron inmediatas. En 1997 IBM introdujo en el mercado dispositivos de GMR llamados “válvulas de espín”, como cabezales de lectura en discos rígidos, aventurando un futuro promisorio para la espintrónica.

A.4. Magnetorresistencia túnel (TMR).

La magnetorresistencia túnel (TMR) es conceptualmente similar a la GMR pero reemplazando el espaciador por una lámina aislante. El transporte entre las dos láminas FM en este caso depende del proceso de tuneleo cuántico a través de la barrera aislante. La TMR también se puede comprender en términos de dos canales de espín para la corriente. Sin embargo, mientras la GMR se debe a scattering difusivo dependiente del espín, la TMR se origina por la diferencia en la conductancia de tuneleo entre las subbandas de espín asimétricas. La TMR es fuertemente dependiente de la polarización de espín de los electrones de conducción. En la figura A.4 se presenta un esquema de un dispositivo de TMR típico, en configuración CPP.

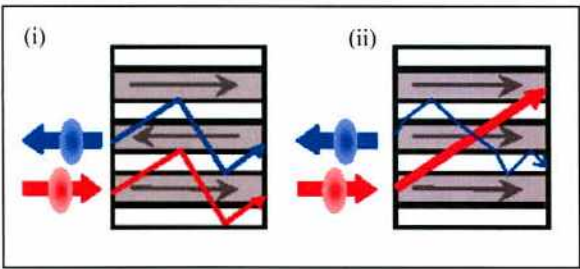


Figura A.3. Esquema representando la GMR en multicapas con la corriente aplicada paralela al plano de la película (CIP). En azul y rojo se representan los dos canales de polarización del espín de los electrones. [3]

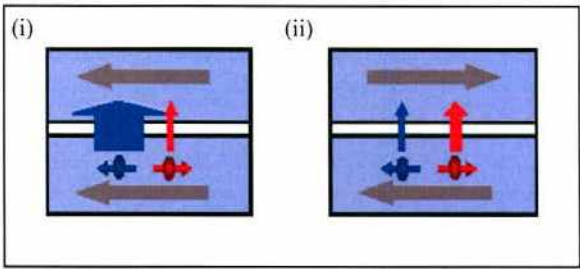


Figura A.4. Esquema representando la TMR en tricapas con la corriente aplicada perpendicular al plano de la película (CPP). En azul y rojo se representan los dos canales de polarización del espín de los electrones. [3]

La TMR es mucho más dependiente que la GMR de la calidad y el espesor del espaciador. Esto hizo que la tecnología tuviera que esperar que se optimizaran los métodos de crecimiento de películas para lograr películas muy delgadas con buenas interfaces. Actualmente se obtiene TMR ~ 20% a temperatura ambiente,² y su potencialidad no está limitada a cabezales de lectura sino que se extiende por ejemplo a elementos de memoria no-volatil. En la figura A.5 se muestran dos ejemplos de la respuesta magnetorresistiva típica de los dispositivos de TMR, pudiéndose identificar la conducción de las configuraciones paralela y antiparalela de los electrodos.^{3,4,5}

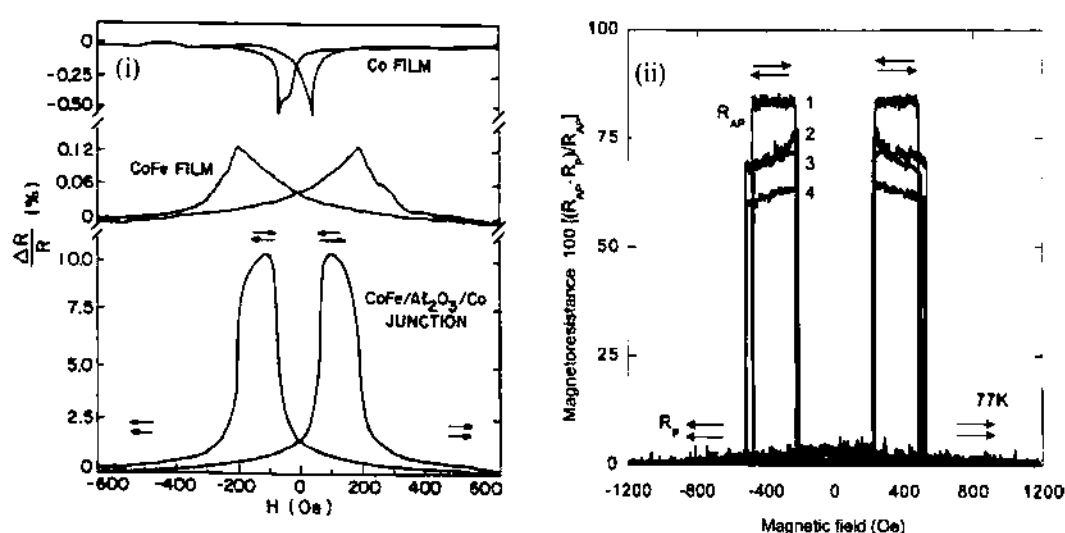


Figura A.5. Respuesta magnetorresistiva de dos dispositivos de juntura túnel medidos en configuración CPP. (i) MR de CoFe/Al₂O₃/Co comparada con la MR de las láminas FM del dispositivo a 300 K. (ii) MR de dispositivos de distintas áreas de La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/NdGaO₃/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ medido a 77 K. Reproducidos de [3] y [5] respectivamente.

A.5. Magnetorresistencia de paredes de dominios magnéticos (DWMR).

Con el espíritu de explotar las posibilidades de la corriente polarizada en espín se han explorado muchas alternativas, tanto en materiales como en diseño. En este marco también ha sido estudiada ampliamente la MR de paredes de dominios magnéticos. Una pared de dominio es una interfaz entre dos dominios a menudo con magnetizaciones antiparalelas. En principio si la pared es tan estrecha como el espaciador de un dispositivo de GMR, debería observarse una MR similar. En este caso el transporte también es esencialmente difusivo.

Estos sistemas no son tan sencillos de lograr, siendo la MR dependiente del espesor de la pared. Los dispositivos suelen presentar algún elemento que permita controlar la ubicación de la pared, ya sea diseños específicos para anclar la pared en materiales continuos⁶ o cambios en el material para alterar acople FM.⁷ Además usualmente se miden varias paredes en serie como es el caso de la figura A.6 para zig-zag de alambres de Co submicrométricos⁸ y se intentan reducir las dimensiones de las paredes para incrementar su resistencia. Este es el caso extremo de una MR ~ 200 % en nanocontactos puntuales de Ni a temperatura ambiente.⁹ En particular P. Bruno¹⁰ demostró teóricamente que las propiedades eléctricas de una pared geoméricamente constreñida difieren considerablemente de una pared sin constreñir, constituyendo un nuevo tipo de pared diferente a las de Bloch o Néel.

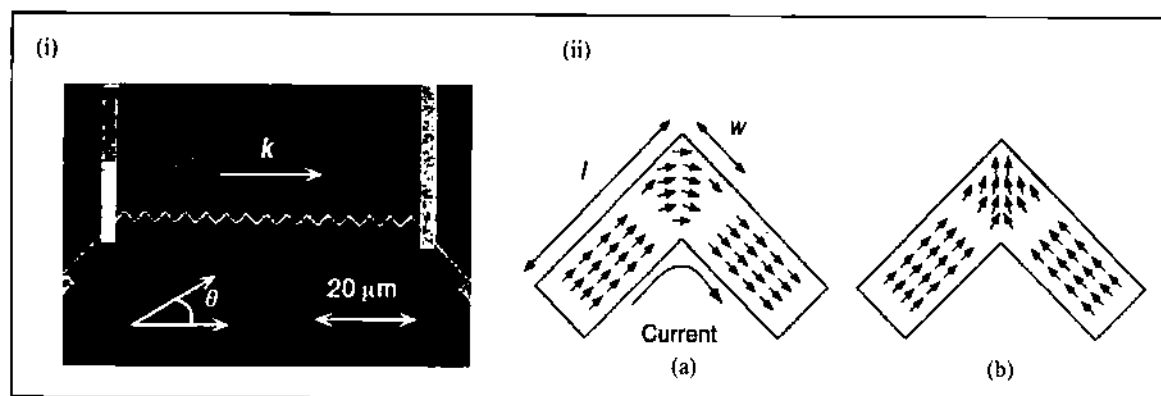


Figura A.6. Ejemplo de medición de DWMR. Reproducido de [8] (i) Imagen SEM de los alambres de Co en zig-zag, donde se pueden ver también los electrodos a los extremos. (ii) Esquema representando la orientación de la magnetización en una de las esquinas en el estado de (a) menor resistencia, en ausencia de la pared, y (b) mayor resistencia, al formarse la pared.

A.6. Otras contribuciones a la magnetorresistencia en las manganitas: MR intergranular y AMR.

En las manganitas, dependiendo de la morfología de la muestra pueden manifestarse otras contribuciones a la MR, además de la CMR que se discutió en la Introducción.

En muestras policristalinas, la magnetorresistencia de borde de grano (GBMR) tiene un papel preponderante, afectando principalmente la dependencia de la MR a bajos campos. Mientras que la MR intrínseca es máxima en T_C , desapareciendo al disminuir T, la GBMR predomina a bajas temperaturas. Las propiedades de transporte permiten evidenciar de forma

indirecta la calidad cristalina de la muestra. En la figura A.7 se muestran los efectos de GBMR comparando una muestra policristalina y una película epitaxial.¹¹

Dependiendo de la calidad cristalina, en las películas delgadas epitaxiales de manganitas es factible que se manifieste en forma apreciable la AMR a campos bajos. La existencia de AMR en manganitas implica alguna estructura fina en las bandas d que va más allá del modelo de doble intercambio. En las figuras A.8 (i) y (ii) se presentan curvas de $R(B)$ medidas a distintas temperaturas para películas de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ sobre distintos sustratos.¹²

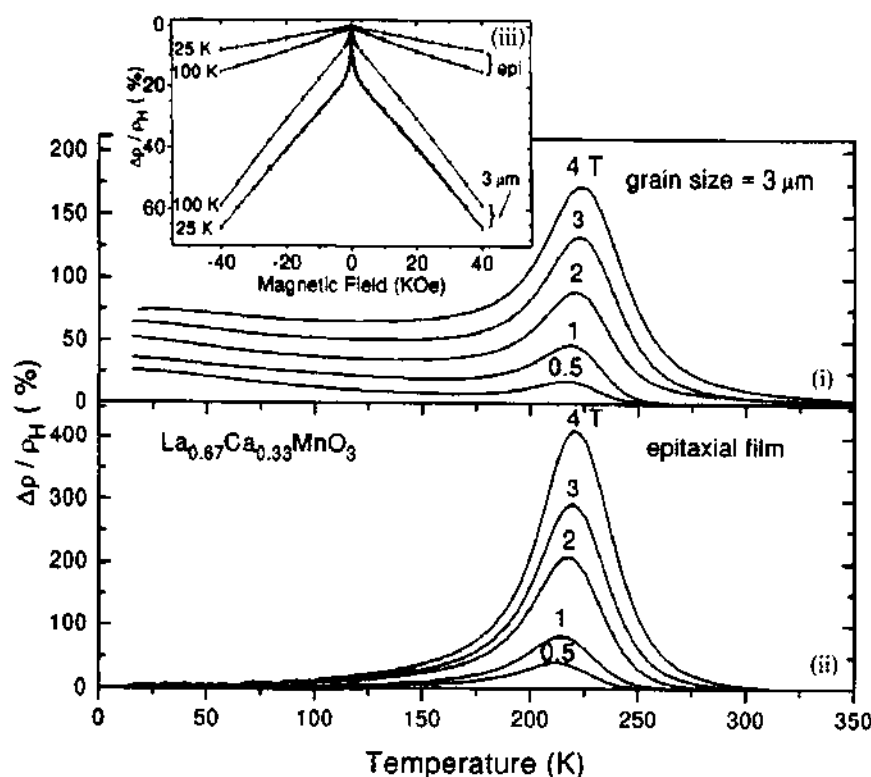


Figura A.7. Porcentaje de MR ($\Delta\rho / \rho_H$) medido función de la temperatura a distintos campos para (i) una muestra policristalina con granos de $3\ \mu\text{m}$, y (ii) una película epitaxial. (iii) MR en función del campo magnético para ambas muestras a 100 K y 25 K. Se pueden en todos los casos la diferencia en la respuesta a bajas temperaturas de ambas muestras. Reproducido de [11].

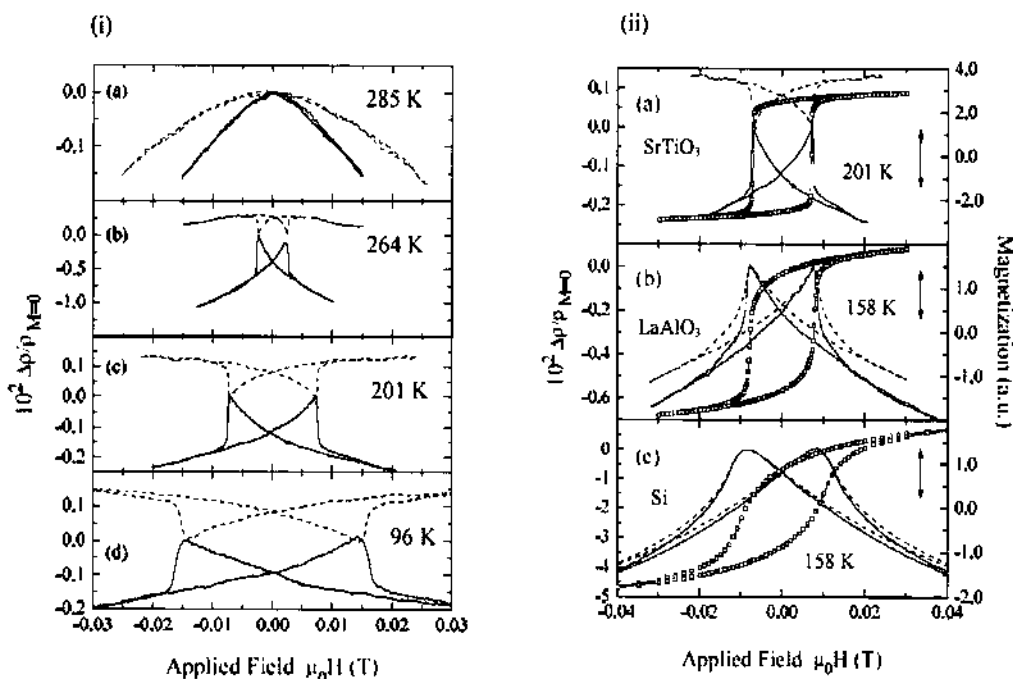


Figura A.8. Respuesta magnetorresistiva de películas de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ crecidas sobre sustratos de SrTiO_3 , LaAlO_3 y Si , condicionando su epitaxialidad mediante el sustrato. La magnetorresistencia ($\Delta\rho/\rho$) está medida en forma longitudinal, $B \parallel i$, (líneas sólidas) y transversal, $B \perp i$, (líneas punteadas). (i) MR transversal y longitudinal en función de B de para $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3$ medida a distintas temperaturas. (ii) Comparación de las tres películas con distinto sustrato. Se puede ver que al perderse la epitaxialidad se reduce la respuesta anisotrópica. Se compara en cada caso con un ciclo de histéresis de M a la misma temperatura. Reproducido de [12].

Referencias

- ¹ M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich y J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- ² W. J. Gallagher, S. S. Parkin, Y. Lu, X. P. Bian, A. C. Marley, K. P. Roche, R. A. Altman, S. Rishton, C. Jahnes, T. M. Shaw y G. Xiao, J. Appl. Phys. **81**, 3741 (1997).
- ³ M.-H. Jo, *Spin polarised tunnel junctions based on half metallic manganites*, Tesis de Doctorado, Universidad de Cambridge (2001).
- ⁴ J. S. Moodera y L. R. Kinder, J. Appl. Phys. **79**, 4727 (1996).
- ⁵ M. -H Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd y M. G. Blamire, Phys. Rev. B **61**, R14 905 (2000).
- ⁶ Y. B. Xu, C. A. F. Vaz, A. Hirohata, H. T. Leung, C. C. Yao, J. A. C. Bland, E. Cambril, F. Rousseaux y H. Launois, Phys. Rev. B **61**, R14 901 (2000).
- ⁷ J. L. Prieto, M. G. Blamire y J. E. Evetts, Phys. Rev. Lett. **90**, 027201 (2003).
- ⁸ T. Taniyama, I. Nakatani, T. Namikawa y Y. Yamazaki, Phys. Rev. Lett. **82**, 2780 (1999).
- ⁹ N. García, M. Muñoz, and Y.-W. Zhao, Phys. Rev. Lett. **82**, 2923 (1999).
- ¹⁰ P. Bruno, Phys. Rev. Lett. **83**, 2425 (1999).
- ¹¹ A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid y J. Z. Sun, Phys. Rev. B **54**, R15 629 (1996).
- ¹² M. Sieze y S. P. Sena, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 2727 (1998).

Publicaciones

- “Low-field magnetoresistance from phase separation in manganites.”
C. Israel, L. Granja, T. M. Chuang, L. E. Hueso, D. Sánchez, J. L. Prieto, P. Levy, A. de Lozanne y N. D. Mathur, trabajo enviado (2007).
La discusión de los resultados de transporte eléctrico se puede encontrar ampliada en
“Large domain wall resistance in self-organised manganite film.” L. P. Granja, L. E. Hueso, D. Sánchez, J.L. Prieto, P. Levy y N.D. Mathur. Disponible en
<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0605341v2>.
- “Electrical transport properties of metal/ $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ interfaces.”
L. Granja, L. E. Hueso, M. H. Quintero, P. Levy and N. D. Mathur.
Physica B **398**, 235 (2007). Proceeding de *En las Fronteras de la Materia Condensada III*. Buenos Aires, 10 – 15 de Diciembre de 2006.
- “Spintronic investigation of the phase separated manganite $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$.”
L. E. Hueso, L. P. Granja, P. Levy y N.D. Mathur.
Journal of Applied Physics **100**, 023903 (2006).
- “High resolution determination of ferromagnetic metallic limit in epitaxial $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ films on NdGaO_3 .”
D. Sánchez, L. H. Hueso, L. P. Granja, P. Levy y N.D. Mathur.
Appl. Phys. Lett. **89**, 142509 (2006).
- “Abrupt field-induced transition triggered by magnetocaloric effect in phase-separated manganites.”
L. Ghivelder, R. S. Freitas, M. G. das Virgens, M. A. Continentino, H. Martinho, L. Granja, M. Quintero, G. Leyva, P. Levy, and F. Parisi.
Physical Review B **69**, 214414 (2004).
- 2 - “Magnetization steps in phase separated $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ”
L. Granja, R. S. Freitas, L. Ghivelder, G. Polla, F. Parisi, P. Levy.
Journal of Low Temperature Physics **135**, 111 (2004). *Workshop organizado por el Instituto Balseiro y El Centro Atómico Bariloche en homenaje al Dr. Francisco de la Cruz*, Bariloche 2003.

Agradecimientos

Estas son las palabras que uno escribe con la ansiedad de salir corriendo a entregar la tesis, pero con las ganas de tomarse ese ratito para dejar por escrito el agradecimiento a todos los que de una forma u otra lo acompañaron, ayudaron y apoyaron a uno en el transcurso de estos 5 años.

Empecemos por “el trabajo”.

Por supuesto le agradezco especialmente a Pablo, mi director, por su paciencia infinita y su voto de confianza permanente. Le agradezco la libertad con que la que pude trabajar, las largas discusiones sobre resultados, y los empujones hacia delante (luchando muchas veces contra mi obstinada resistencia). Gracias Pablo!

A Francisco, por permitirme cambiar el rumbo y darme la oportunidad de crecer.

Al grupo de Materia Condensada por darme un lugar de pertenencia. Es muy bueno sentir que se forma parte de un grupo. A Daniel, que como jefe de grupo se preocupó especialmente porque los becarios no nos sintiéramos “tan becarios”. En particular tengo que agradecer a Griselda y a Gabriela, “las químicas”. Siempre se las puede consultar sin necesidad de tener que ocultar la obvia ignorancia en el área y siempre están dispuestas a darnos una mano (esto excede ampliamente a la química, e incluye por ejemplo la impresión a color de esta Tesis!). Especialmente le tengo que agradecer a Griselda, quien compartió conmigo el año pasado sus ganas de crecer películas, a pesar de estar tapada de trabajo, y de quien pude aprender un montón. Gracias Griselda especialmente por tu calidez y tu contención.

En lo académico quiero agradecer a la comisión de doctorado, muy especialmente a Ana Maria Llois que siempre tiene un rato para escucharnos, aconsejarnos y ayudarnos, a pesar de estar ocupadísima, y está siempre pendiente de todo. Especialmente en la vorágine del final, fue fundamental. Y gracias a Silvia, porque sos un ayuda indispensable para sobrellevar los escollos administrativos y siempre estás de nuestro lado.

A “los chicos”, hoy casi todos exbecarios, con quienes compartimos tantos almuerzos indispensables, son personas muy valiosas a quienes respeto y admiro por su calidad humana y su capacidad de trabajo. A Joaquín y Mariano, compañeros de manganitas, aventuras y desventuras. A Yanil que está lejos pero siempre se acuerda de nosotros, a Vero, a Vale, a Daniel, a Claudio, a Inés (dale Ine! que nos doctoramos juntas!). A Fernando, gracias por la paciencia en “mis intentos de ayudarte con tu seminario”. Gracias a todos por el aguante, especialmente en estos últimos tiempos!

A la “gente del INTI”, a Liliana Fraigi porque confió en mí sin conocerme y me dejó trabajar en la sala limpia, a Omar, a Laura y a Anahí,... que me bancaron tantas veces mientras yo luchaba con la soldadora. Me salvaron!!! Sin su colaboración se me hubiera complicado muchísimo medir mis dispositivos.

Ahora les toca a los del otro lado del Ecuador. A Neil, porque mientras estuve trabajando en Cambridge, no fui una invitada ni una visitante, gracias Neil por dejarme formar parte de tu grupo! por hacerme participar de las discusiones, compartir resultados, escucharme... (y hacer el esfuerzo porque lográramos comunicarnos!). Al equipo español: a Luis, poder trabajar con vos fue un honor! A José, yo no hubiera podido hacer mis muestras si él no se hubiera pasado días enteros en la sala limpia enseñándome con paciencia, gracias José por transmitirme tus conocimientos (y tus mañas, se nos pegaron a todos tus discípulos). A Diana, “la experta en rayos X”, compañera de divertidas y poco elegantes horas de sala limpia. A “Little José” que siempre andaba por ahí al rescate de la alineadora de máscaras ó simplemente dispuesto a charlar un rato cuando uno quería salir corriendo al fallar por quinta

vez en la alineación del “cuadradito”. Y a todos, a Neil que siempre se preocupó porque estuviera bien, a Luis con quien siempre podía contar, a Diana (a quien siento demasiado cercana para estar tan lejos..., gracias por recibirme en tu casa cuando me quedé en banda la última vez), a Wilma, a Laura,... porque la calidad humana de todos ustedes hizo que pudiera sobrellevar la lejanía de los propios. Y gracias por tantas cervezas!

A mi familia y a mis amigos, que siguen estando al lado mío apoyándome a pesar de mis ausencias sistemáticas y mis presencias insoportables (especialmente los últimos tiempos...). A mi mamá, a mis abuelos, a mis hermanos, a Luciana, a mis amigos de todo la vida, por comprenderme. GRACIAS!

A Silvio, GRACIAS POR ESTAR SIEMPRE. Por tu comprensión, tu contención, y tu apoyo incondicional y sincero. Por tu coherencia. Porque estas sentado cspcrándome en la guardia a que termine de imprimir. Porque te las bancaste todas, y siempre podés cargar un poquito más sobre los hombros. Simplemente porque la vida es mejor con vos. GRACIAS!

Por último quiero agradecer a la sociedad, que todavía valora y sigue apostando por la educación pública, porque mi formación de doctorado no hubiera sido posible de otra manera.

Y especialmente a todos aquellos que la siguen peleando. Muchas gracias!

Large domain wall resistance in self-organised manganite film

L. Granja^{a)}

Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Gral. Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

L. E. Hueso^{b)}, D. Sánchez, J. L. Prieto^{c)}

Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, UK.

P. Levy

Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Gral. Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

N. D. Mathur^{d)}

Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, UK.

The electrical resistance of magnetic domain walls in ferromagnetic metallic manganites can be enhanced to $\sim 10^{-12} \Omega\text{m}^2$ by patterning nanoconstrictions [J. Appl. Phys. **89**, 6955 (2001)]. We show equally large enhancements in a phase-separated $\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ manganite film without recourse to nanopatterning. The domain walls were measured in the current-perpendicular-to-the-plane (CPP) geometry between ferromagnetic metallic $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ electrodes patterned like magnetic tunnel junctions.

^{a)} Also at Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, UK.

^{b)} Also at Spintronic Devices Division, ISMN-CNR, Via P. Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy.

^{c)} Also at Instituto de Sistemas Optoelectrónicos y Microtecnología (ISOM) Universidad Politécnica de Madrid (UPM) Avda. Complutense s/n - Madrid 28040 - Spain.

^{d)} Corresponding author (N.D.M.): ndm12@cam.ac.uk

Magnetic tunnel junctions¹ traditionally comprise electrodes of a common magnetic metal such as cobalt, separated by an ultra thin barrier such as Al_2O_3 . The use²⁻⁴ of ferromagnetic metallic (FMM) manganite electrodes of $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$ or $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ with an epitaxial insulating barrier of SrTiO_3 or NdGaO_3 (NGO) has proved particularly successful because of the high electrode spin polarisation⁵ and the clean crystalline interfaces.⁶

Here we investigate manganite devices that are similar to the standard manganite tunnel junctions^{2,3} in that we use FMM $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ (LCMO30) electrodes, but different because the ultra-thin barrier is replaced with 20 nm of $\text{La}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$ (LCMO40). Even though bulk⁷ LCMO40 is regarded to be a FMM, LCMO40 films appear to be phase separated⁸ (FMM+insulator) with a FMM volume fraction of <50%.⁹ Indeed, phase separation is a hot topic in the manganites^{10,11}, and the FMM phase is often seen to coexist with insulating phases¹²⁻¹⁴ which leads, for example, to non-volatile memory effects.¹⁵ Here, our study of phase separated LCMO40 is motivated by the fact that it should form a weak magnetic link between LCMO30 electrodes and thus permit the formation of domain walls for electrical transport studies.

A manganite trilayer of $\text{Au/LCMO30/LCMO40/LCMO30/NGO}$ was grown with nominal layer thicknesses 50 nm (bottom) and 20 nm (middle and top), by pulsed laser deposition using conditions for LCMO described elsewhere.⁹ X-ray diffraction was used to confirm the epitaxy of the heterostructure (Figure 1, inset). The 50 nm gold capping layer was grown in-situ (room temperature, $\sim 10^{-6}$ Torr, 2.5 J.cm^{-2} , 1 Hz) in order to improve contact resistance.

Mesa devices with areas in the range $A=5\times 5 \mu\text{m}^2$ to $19\times 19 \mu\text{m}^2$ were fabricated from the trilayer film using optical lithography, Ar ion milling, and sputtering to deposit silica insulation and gold contacts. The devices were fabricated in a manner equivalent to the

standard tunnel junctions reported in [3], apart from the above-mentioned replacement of the tunnel barrier with 20 nm of LCMO40 and the use of in-situ Au. In this Letter, we show electrical transport data for the $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ mesa only. Four-terminal CPP resistance measurements were performed in a He closed cycle cryostat, as a function of both temperature, and magnetic field applied parallel to the orthorhombic [100] film easy¹⁶ axis. As with standard tunnel junctions, these are not true four-terminal measurements since the top contact is shared between current and voltage leads in view of the fact that it is physically small. For all devices, current-voltage characteristics were found to be linear at all measurement temperatures (20-300 K) and fields (± 0.5 T), but only out to 150 μA , corresponding to the small voltage of ~ 3 mV, in order to avoid undue heating in the low resistance CPP mesa geometry. Magnetic characterization of the unpatterned trilayer film was made using a vibrating sample magnetometer (VSM).

In Fig. 1 we present the zero-field device resistance as a function of temperature, which displays a distinct metal-insulator transition peaking just below 200 K. This corresponds well to the metal insulator transition for LCMO40 films on NGO⁹. The LCMO30 transition (at 265 K in films on NGO³) is not seen, which is reasonable given that the resistivity and therefore the resistance of the LCMO40 at 265 K is relatively high⁹. The arrowed feature at ~ 80 K is attributed to the contact resistance associated with the top electrode because the feature height varies according to the metallic element employed and the processing details.^{17,18} For instance, we have observed that Ar ion milling prior to Au deposition significantly increases the feature height.

Fig. 2 shows device resistance as a function of applied magnetic field at 25 K after zero-field cooling. The observed two-state low-field switching is highly reproducible between field sweeps and cooling runs, with switching fields $|B_{c1}^R| = (7 \pm 2)$ mT and $|B_{c2}^R| = (75 \pm 2)$ mT. In addition, a high-field magnetoresistance MR $\sim 20\%/T$ with limited hysteresis is

apparent. In Fig. 3 we present a minor hysteresis loop which permits a zero-field determination of the high and low resistance states of the device, which differ by $(0.7 \pm 0.2) \Omega$. Both configurations were found to be stable during measurements performed over 90 minutes. The two-state switching (Figs. 2&3) is only present below ~ 50 K, but any variation in its magnitude with temperature is beyond the resolution of our experiments.

Results were qualitatively similar for all the mesa sizes that we studied. We identify $|B_{c1}^R|$ with bottom electrode switching because it was found to be independent of mesa size. By contrast, $|B_{c2}^R|$ falls with increasing mesa size with $|B_{c2}^R| = (55 \pm 2)$ mT for our largest $19 \times 19 \mu\text{m}^2$ mesa. Resistance–area (RA) product values were independent of area for $A \leq 10 \times 10 \mu\text{m}^2$, indicating that the low-temperature performance of our smallest $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ device (Figs. 2&3) is not influenced by MR artefacts¹⁹ associated with inhomogeneous current paths²⁰. This is reasonable given that at low temperatures the resistivity of LCMO30 films ($\sim 100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$)¹⁶ is 20 times smaller than the resistivity of LCMO40 films ($\sim 2000 \mu\Omega\cdot\text{cm}$)⁹, because this ratio translates directly into the ratio of the resistances of the top LCMO30 electrode and the underlying LCMO40 layer, each of which occupies the same volume in the mesas.

The high-field MR of $\sim 20\%/T$ at 25 K (Fig. 2) is too large to be associated with the intrinsic behaviour of the LCMO30 and LCMO40 layers. This is because epitaxial LCMO30 only shows²¹ a few $\%/T$ at low temperatures, and LCMO40 alone would show²² $20\%/T$ at 50 K, but here it is series with the rest of the device including the small top contact whose resistance is high. Indeed, this top contact dominates device resistance at 25 K, which limits our low-field MR to 3.5%. Based on preliminary studies that we have performed²³ we suggest that the observed high-field MR is primarily due to the Ar ion milling, which affects every LCMO layer in the device, but not the in-situ top contact.

Fig. 4 displays 10 K easy-axis magnetic hysteresis measurements of an unpatterned trilayer that was codeposited with the film used for our devices. The hysteresis loop shows two abrupt jumps at $|B_{c1}^M| = (4.0 \pm 0.5)$ mT and $|B_{c2}^M| = (8.9 \pm 0.5)$ mT, which we suggest correspond to the switching of the two LCMO30 layers. We assign $|B_{c1}^M|$ and $|B_{c2}^M|$ to the switching fields of the bottom and top layers respectively, by comparison with our previous work on similar trilayers where magnetic switching corresponded clearly to layer thicknesses²⁴. However, in this case the jumps associated with the electrodes switching are smaller than expected ($1.0 \mu_B/\text{Mn}$ bottom layer, $2.4 \mu_B/\text{Mn}$ top layer). This is reasonable given that single-domain switching is not guaranteed in films of millimeter side-length.

Combining the magnetic and electrical data, we find that the bottom LCMO30 layer is characterized by $|B_{c1}^R| > |B_{c1}^M|$, and the top layer is characterized by $|B_{c2}^R| \gg |B_{c2}^M|$. The differences in these electrically and magnetically measured switching fields arise as a consequence of the patterning that was required for the electrical measurements. The small increase for the bottom layer is attributed to the top of it being damaged from overmilling during mesa definition. The larger increase for the top layer is attributed to a combination of the demagnetizing field in the mesa, and milling-induced edge roughness anisotropy as seen in manganite tunnel junctions.²⁵

The electrical switching seen in Figs. 2&3 is attributed to the creation and destruction of magnetic domain walls, presumably in the LCMO40 interlayer which acts as a weak magnetic link between the LCMO30 electrodes. (Note that epitaxial films of LCMO30 alone do not show low-field MR switching.²⁶) We suggest that the $\sim 50\%$ FMM volume fraction⁹ of LCMO40 halves the effective conducting area of the $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ mesa, such that the data in Fig. 3 represents a domain wall $RA \sim 10^{-11} \Omega\text{m}^2$. Note that we are assuming that the length scale of the phase separation is smaller than the side of the mesa. This is reasonable given

sub-micron phase separation in the bulk¹², and indeed it is very plausible given the observation of equivalent RA values in several devices (up to and including $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ mesas).

The domain wall resistance we measure here ($RA \sim 10^{-11} \Omega\text{m}^2$) is eight orders of magnitude larger than the values reported for standard magnetic metals such as cobalt ($RA \sim 4.1 \times 10^{-19} - 8.7 \times 10^{-19} \Omega\text{m}^2$).²⁷ As previously suggested,^{11,28} this could be due to the presence of additional structure, such as the formation of a mesoscopic insulating phase at the wall centre. Indeed, manganites are known to display mesoscopic¹⁰ and unexpected phases.²⁹ However, our current-voltage characteristics do not reveal the nature of the insulating wall, given that we could only apply ~ 3 mV, as explained earlier.

Domain wall studies in LCMO30 thin film lateral devices, which were motivated by the suggestion of mesoscopic wall centre phases, recorded a domain wall resistance of $RA \sim 10^{-13} \Omega\text{m}^2$.²⁸ We suggest that the two order of magnitude improvement presented here could arise for several reasons. Firstly, the electronic doping in our LCMO40 interlayer is more extreme, such that this composition shows phase separation effects^{8,9} that could produce a mesoscopic structure in domain wall centres. Secondly, the strain fields in our vertical structures are likely to be different from those in lateral devices. Thirdly, the CPP measurement geometry here differs from the current-in-the-plane (CIP) geometry used for the lateral structures.²⁸ Fourthly, the domain walls here are likely to be constrained in at least one dimension because (a) the 20 nm LCMO40 layer is thinner than the natural domain wall width of 38 nm for LCMO30,³⁰ and (b) conduction through the LCMO40 layer may take place via filamentary pathways.^{8,24} Note that geometrical constraints alone can be responsible for large domain wall resistances,³¹ and could explain recently observed values³² of $RA \sim 2.5 \times 10^{-13} \Omega\text{m}^2$, in a device of the large bandwidth manganite $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ where

phase separation is less likely, especially if the active region of each constriction, designed to trap domain walls, has a reduced radius of curvature³¹ due to degradation from milling.

The experiments presented here exploit both half-metallicity and phase separation in the manganites. The half-metallic character of the LCMO30 electrodes permits efficient spin injection and analysis. The phase-separated character⁸ of the LCMO40 interlayer evidently weakens the magnetic coupling between the LCMO30 electrodes, and permits the possibility of mesoscopic self-organised domain wall structures. Note that an equally large but irreproducible $RA \sim 10^{-11} \Omega m^2$ was previously obtained³³ by nanopatterning a FMM manganite to create domain walls at nanoconstrictions. By contrast, we reproducibly achieve this value within continuous crystal lattices. It is hard to understand the size of the effects that we observe if nanostructures do not form. One may regard the formation of nanostructures within continuous crystal lattices to represent a Third Way³⁴ of approaching nanotechnology, beyond the standard top-down and bottom-up approaches.

We thank M.G. Blamire for a critical reading of an earlier version of this manuscript, and M. Bibes for helpful comments. This work was supported by the EU Alban Program (L.G.), the UK EPSRC, The Royal Society (N.D.M.), an EU Marie Curie Fellowship (L.E.H.) and ANPCYT PICT No. 03-13517 (L.G. and P.L.).

- ¹M. Jullière, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
- ²J. Z. Sun, L. Krusin-Elbaum, P. R. Duncombe, A. Gupta and R. B. Laibowitz, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1769 (1997).
- ³M. -H Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* **61**, R14905 (2000).
- ⁴M. Bowcn, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître and A. Fert *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- ⁵J. -H. Park, E. Vescovo, H. -J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- ⁶W. H. Butler & A. Gupta, *Nature Mater.* **3**, 845–847 (2004).
- ⁷S.-W. Cheong and H. Y. Hwang, in *Colossal Magnetoresistive Oxides*, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach, Amsterdam, 2000).
- ⁸E.C. Israel et al., manuscript in preparation.
- ⁹D. Sánchez, L.E. Hueso, L. Granja, P. Levy and N.D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142509 (2006).
- ¹⁰N. Mathur and P. Littlewood, *Physics Today* **56**, 25 (2003).
- ¹¹N. D. Mathur and P. B. Littlewood, *Solid State Comm.* **119**, 271 (2001).
- ¹²M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S. -W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999)
- ¹³J. C. Loudon, N. D. Mathur and P. A. Midgley, *Nature (London)* **420**, 797 (2002).
- ¹⁴P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao and S. -W. Cheong, *Phys. Rev. Lett* **75**, 3336 (1995).
- ¹⁵P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato and G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002).
- ¹⁶N. D. Mathur, M. -H. Jo, J. E. Evetts and M. G. Blamire, *J. Appl. Phys.* **89**, 3388 (2001).
- ¹⁷A. Plecenik, K. Fröhlich, J. P. Espinós, J. P. Holgado, A. Halabica, M. Pripko and A. Gilabert, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 859 (2002).
- ¹⁸Granja et al., manuscript in preparation.

- ¹⁹R. J. M. van de Veerdonk, J. Nowak, R. Meservey, J. S. Moodera and W. J. M. de Jorge
Appl. Phys. Lett. **71**, 2839 (1997).
- ²⁰J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Nowak, P. LeClair, and R. Meservey, Appl. Phys. Lett. **69**,
708 (1996).
- ²¹A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Dumcombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang,
V. P. Dravid and J. Z. Sun. . Phys. Rev. B **54**, R15629 (1996).
- ²²J. C. Chapman, PhD thesis, University of Cambridge (2005).
- ²³L. Granja, PhD thesis, General San Martín National University (2007).
- ²⁴L. E. Hueso, L. Granja, P. Levy, and N. D. Mathur, J. Appl. Phys. **100**, 23903 (2006).
25. M. -H. Jo, N. D. Mathur and M. G. Blamire, Appl. Phys. Lett. **80**, 2722 (2002).
- ²⁶M.G. Blamire, B.-S. Teo, J.H. Durrell, N.D. Mathur, Z.H. Barber, J.L. MacManus-Driscoll,
L.F. Cohen and J.E. Evetts. J Magn Magn Mater **191**, 359 (1999).
- ²⁷U. Rüdiger, J. Yu, L. Thomas, S. S. P. Parkin and A. D. Kent, Phys. Rev. B **59**, 11914
(1999).
- ²⁸N. D. Mathur, P. B. Littlewood, N. K. Todd, S. P. Isaac, B. -S. Teo, D. -J. Kang, E. J. Tarte,
Z. H. Barber, J. E. Evetts and M. G. Blamire, J. Appl. Phys. **86**, 6287 (1999).
- ²⁹J.C. Loudon, N.D. Mathur and P.A. Midgley, Nature **420**, 797 (2002).
- ³⁰S. J. Lloyd, N. D. Mathur, J. C. Loudon and P. A. Midgley, Phys. Rev. B **64**, 172407
(2001).
- ³¹P. Bruno, Phys. Rev. Lett. **83**, 2425 (1999).
- ³²T. Arnal, A.V. Khvalokvskii, M. Bibes, Ph. Lecoeur, A.-M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey,
cond-mat/0610338.
- ³³J. Wolfman, A. M. Haghiri-Gosnet, B. Raveau, C. Vieu, E. Cambril, A. Cornette and H.
Launois, J. Appl. Phys. **89**, 6955 (2001).
- ³⁴N. Mathur and P. Littlewood, Nature Materials **3**, 207 (2004).

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Zero-field CPP device resistance versus temperature, at a measurement current of 10 μ A. The large metal-insulator transition is attributed to the LCMO40 interlayer. The arrowed feature is attributed to degraded LCMO30 beneath the top electrode.^{17,19} Inset: High-resolution x-ray scan of the trilayer film used to make the device. Peaks indexed in the pseudo-cubic notation.

Figure 2. Major loops showing CPP device resistance versus applied magnetic field, at 25 K after zero-field cooling. The field was oriented parallel to the orthorhombic [100] easy axis¹⁵ of the LCMO30 layers, and swept in ± 550 mT. The two-state switching is attributed to the LCMO30 electrode magnetization configurations indicated.

Figure 3. Minor loop corresponding to the major loop from Figure 2. The low and high resistance states in zero field are attributed to the presence of domain walls in percolating pathways in LCMO40. These domain walls represent self-organised nanostructures. (Absolute resistance values subject to run-to-run thermal drift. Initial field = -550 mT.)

Figure 4. Magnetization versus applied magnetic field for an unpatterned trilayer of LCMO30(20 nm)/LCMO40(20 nm)/LCMO30(50 nm)/NGO, measured at 10 K along the in-plane orthorhombic [100] direction, and corrected for the paramagnetic NGO substrate. The phase separated LCMO40 middle layer weakens the ferromagnetic coupling between the LCMO30 top and bottom layers, permitting parallel and antiparallel magnetic states.

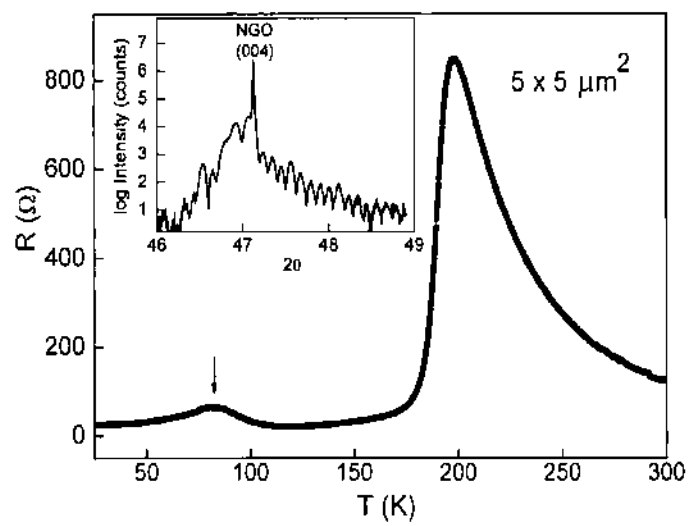


Figure 1

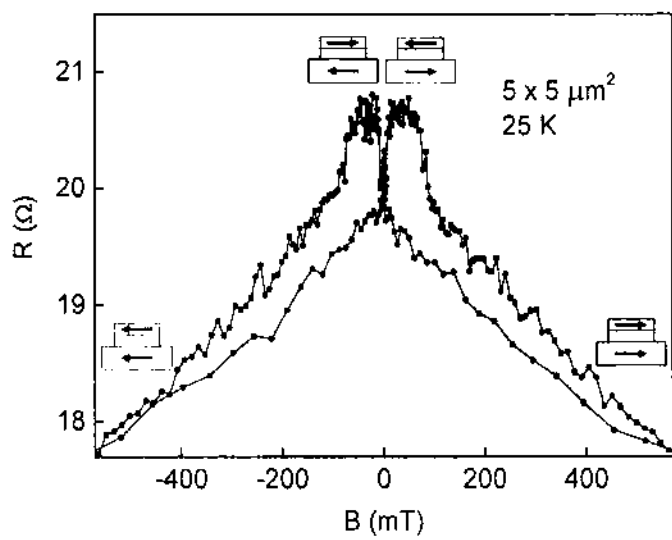


Figure 2

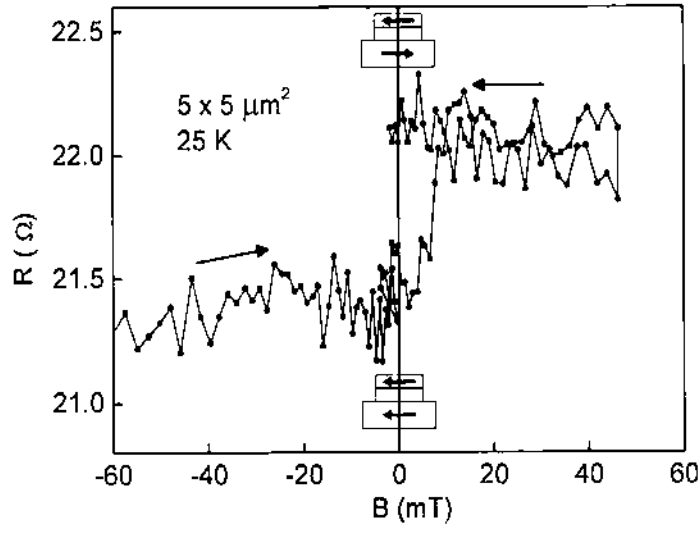


Figure 3

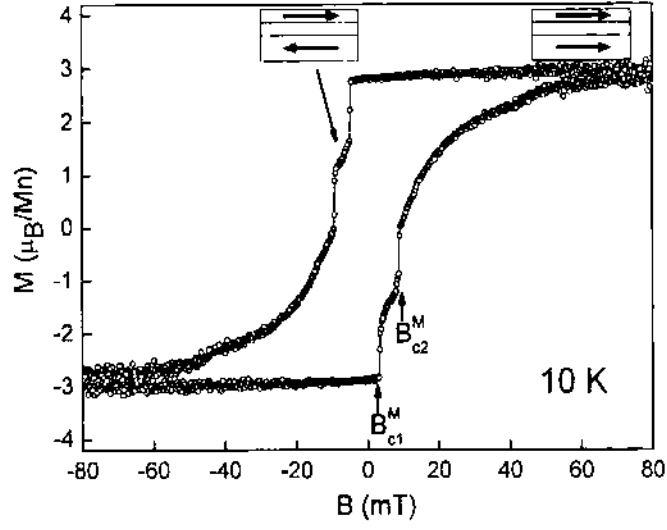


Figure 4

Low-field magnetoresistance from phase separation in manganites

C. Israel¹, L. Granja², T.M. Chuang^{3†}, L.E. Hueso^{1†}, D. Sánchez¹, J.L. Prieto^{1†}, P. Levy²,
A. de Lozanne³ and N.D. Mathur^{1a}

¹*Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, UK*

²*Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Gral. Paz 1499 (1650) San Martín,
Buenos Aires, Argentina*

³*Department of Physics, University of Texas, Austin, Texas 78712, USA*

[†]*Present addresses: Department of Physics, Cornell University, Ithaca, New York 14853, USA (T.M.C);
School of Physics and Astronomy, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK (L.E.H.); Instituto de Sistemas
Optoelectrónicos y Microtecnología (ISOM), Universidad Politécnica de Madrid (UPM), Avda.
Complutense s/n, Madrid 28040, Spain (J.L.P.).*

We show that phase separation in manganites, normally associated with high-field (colossal) magnetoresistance, yields reproducible low-field magnetoresistance in current-perpendicular-to-the-plane trilayer devices. Nanoscale phase separation in our thin-film $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ interlayer material, revealed using conducting-tip and magnetic force microscopy, magnetically decouples ferromagnetic metallic $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ electrodes. Buried filamentary ferromagnetic metallic pathways in the phase-separated interlayer support constrained domain walls that are highly resistive ($\sim 10^{12} \Omega\cdot\text{m}^2$).

73.43.Qt, 75.47.Lx, 75.60.Ch, 81.16.Rf

^a Corresponding author: ndm12@cam.ac.uk

The manganites rose to prominence in the 1990s with the discovery¹ of colossal magnetoresistance, i.e. large changes in electrical resistance driven by large magnetic fields. Interest persists for two reasons. First, the ferromagnetic metallic (FMM) phase is attractive for spin electronics (spintronics)² because the conduction electron spin polarization^{3,4} approaches 100%, and is therefore much higher than the values recorded for common magnetic metals such as cobalt⁵ (~40%). Second, manganites of appropriate composition display complex magnetic and electronic phase-separation phenomena over a wide range of length scales^{6,7}. Here, using epitaxial thin films, we investigate and exploit both the spin-polarized FMM phase and phase separation.

High-field magnetoresistance^{1,8,9} (MR) in chemically single-phase manganites is circumstantially² associated with magnetic and electronic phase separation^{6,7}. Phase separation strongly influences MR effects, but phase separation is not a prerequisite for MR effects which could in principle arise via the interconversion of very different homogeneous phases. In practice, phase separation arises near first-order phase transitions due to nucleation and pinning by imperfections, and is associated with pronounced MR effects showing either large high-field jumps^{8,9} (e.g. 10¹⁰%)⁸ or continuous responses¹. Continuous MR responses are so large (e.g. the prototypical colossal MR, CMR ~10⁵% at 6 T)¹ that even a small applied magnetic field H can produce a substantial MR (e.g. ~50% at 10 mT)¹ and thus distinctive memory effects¹⁰.

Low-field MR in manganites has not hitherto been associated with phase separation. Large low-field effects arise when H serves to align and misalign magnetic domains on

either side of grain boundaries¹¹, tunnel barriers^{12, 13} and nanoconstrictions¹⁴⁻¹⁶. Small low-field effects in nominally single-domain unpatterned continuous crystals¹⁷ are a manifestation of the high-field CMR effect: when the magnetization switches to align with H , the local magnetic order is enhanced and the resistivity ρ is reduced.

We recently performed¹⁸ current-in-the-plane (CIP) MR measurements on an unpatterned epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.59}\text{Ca}_{0.41}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ trilayer. The $\text{La}_{0.59}\text{Ca}_{0.41}\text{MnO}_3$ interlayer lies at the edge¹⁹ of the thin-film FMM phase field and so its FMM volume fraction is small (<50%¹⁹ cf. ~100% in bulk²⁰). Therefore it represents a weak magnetic link and decouples the FMM $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ layers, cf. magnetic tunnel junctions^{12, 13} and giant magnetoresistance multilayers. However, the high-resistance state in our top-contacted CIP devices¹⁸, associated with interlayer domain walls restricting current to the top FMM layer, was a strong and hysteretic function of H .

Here, we first use scanning probe techniques to reveal percolating FMM pathways in a 55 nm $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ film (equivalent¹⁹ to $\text{La}_{0.59}\text{Ca}_{0.41}\text{MnO}_3$). Second, we show that, in contrast to our CIP work¹⁸, current-perpendicular-to-the-plane (CPP) MR measurements of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ devices yield two distinct states. We associate the high-resistance state with constrained domain walls that lie in the FMM pathways through which current is forced to flow.

The 55 nm $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ film was grown by pulsed laser deposition ($\lambda = 248$ nm, 1 Hz, 2.0 J/cm^2 , 800°C , 15 Pa of flowing O_2 , target-substrate distance = 8 cm) from

stoichiometric targets (Praxair) on polished $10 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ NdGaO_3 (001) substrates (orthorhombic $Pbnm$), and annealed in-situ ($\sim 50 \text{ kPa O}_2$, 750°C , 1.5 hours) before cooling (10°C/min) to room temperature (RT). Trilayer growth was similar (except the target-substrate distance was 6.5 cm, the anneal was 1 hour at 800°C , and cooling was uncontrolled). CPP devices (bottom electrode $\parallel$ substrate $[100]$) were fabricated from trilayers with in-situ Au metallization (2.5 J/cm^2 , RT, base pressure $\sim 10^{-4} \text{ Pa}$, target-substrate distance = 6.5 cm) via a procedure previously used¹³ for magnetic tunnel junctions (optical lithography, Ar ion milling, sputtered SiO_2 and Au).

A variable-temperature scanning probe microscope constructed in-house²¹ was used to acquire the 77 K conducting-tip atomic force microscopy (CAFM, Ti-Pt coated tips) and magnetic force microscopy (MFM, Co-Cr coated tips) images. The 293 K CAFM image was acquired with a Digital Instruments MultiMode AFM. Magnetic measurements were performed using a Princeton Measurements Corporation vibrating sample magnetometer, and the paramagnetic substrate contribution was removed via a linear fit at high field. Four-terminal CPP device measurements (He closed-cycle cryostat, $H \parallel [100]$) were performed at $100 \mu\text{A}$ (current-voltage characteristics were linear at all measurement temperatures (20-300 K) and fields ($\pm 0.5 \text{ T}$) up to $150 \mu\text{A}$). All measurements on trilayer films and devices were performed after zero-field cooling and the subsequent application of an applied field that was large enough to remove magnetic domains, but not unduly large in order to minimize the possibility of irreversible FMM phase-fraction enlargement¹⁰.

The 55 nm $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ film has a small ($\sim 42\%$) low-temperature FMM volume fraction, and a suppressed Curie temperature $T_C \sim 150$ K, as expected¹⁹. We confirm an in-plane uniaxial easy axis²² $\parallel$ substrate $[100]$ (but for films of extreme composition, the anisotropy can vary with deposition run¹⁸). The film is insulating at RT, and becomes metallic on cooling through $T_p = 145$ K $\approx T_C$. At 78 K, $\rho(H)$ is linear and displays sharp drops near the coercive field H_c . These drops, as discussed earlier, are a manifestation of the high-field CMR effect ($64\% \text{ T}^{-1}$ here) which is enhanced by the non-trivial influence of H on FMM volume fraction ($2\% \text{ T}^{-1}$ in homogenous FMM $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films²³).

In the metallic state well below T_p , CAFM images of the 55 nm $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ film reveal phase separation in the electronic structure. The 77 K image in Fig. 1 shows a coexistence of conducting and insulating regions, and the associated length scales range from a value (30 nm) comparable with the film thickness, up to several hundred nanometers. We infer vertical inhomogeneity in the electronic structure because three-dimensional percolating pathways are required to explain the presence (Fig. 1) in a CAFM image of isolated low-resistance regions. The unexpected in-plane elongation of the coexisting phases along $[100]$ may be due to stress arising from the asymmetry of the epitaxial mismatch between $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($a/b=1.002$) and NdGaO_3 ($b/a=1.013$). A CAFM image well above T_p (inset, Fig. 1) shows drastically reduced variations in contrast, and therefore the low-temperature electronic structure can in principle be reset by an excursion to RT.

MFM images of the 55 nm $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ film reveal in the low-temperature magnetic structure a phase separation that is reproducible from run to run. Figs. 2a&c are two zero-field images of the same $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ area, taken at 77 K after cooling in separate runs from RT in $H=0$. The existence of phase separation cannot be confirmed from these images, and we interpret the variation between them to arise via the uncontrolled orientation of FMM domains. Figs. 2b&d correspond respectively to Figs. 2a&c after 36 mT has been applied along [100] and removed. The absence of any significant variation between Figs. 2b&d, most apparent from the insets, is attributed to the presence of a phase separation that is locked reproducibly by local variations in strain. The insets of Figs. 2b&d reveal a modulation along [100] on a length scale of several hundred nanometres. This is consistent with the longest length scale seen by CAFM (Fig. 1), suggesting a common origin. The finer CAFM features obtained in contact-mode cannot be resolved in the MFM images where the lateral resolution is poorer due to e.g. tip-sample separation (40 nm), finite tip volume and divergent fields.

In order to exploit the observed phase separation and its run-to-run persistence, we turn to the CPP trilayer devices. Magnetic measurements of an unpatterned trilayer (Fig. 3) confirm that the phase-separated $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ interlayer decouples the magnetizations of the two FMM $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ layers¹⁸. At low temperatures, the resistance R of a typical CPP trilayer device (left inset, Fig. 4) is metallic, and $R(H)$ displays two-state switching (Fig. 4) that persists at $H=0$ (right inset, Fig. 4). The (antiparallel) high-resistance state arises due to magnetic domain walls associated with the $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ interlayer. These domain walls, buried within the device, are liable to

be constrained²⁴ given that (i) they lie in filamentary FMM pathways (Fig. 1), and (ii) the interlayer is thinner than the natural domain wall width²⁵ (38 ± 10 nm). Milling²⁶ is likely responsible for the increase in switching-field magnitude, and the decrease in switching quality, with respect to our unpatterned trilayer (Fig. 3).

For a quantitative analysis of the low-temperature domain-wall resistance-area product (DWRA), we normalise the jumps in trilayer device resistance (0.6Ω , Fig. 4) by assuming that the relevant cross-sectional area of FMM pathways in the interlayer is 20-42% of the area of the mesa. The upper bound assumes that the 42% FMM volume fraction represents the appropriate areal fraction. The lower bound, which recognises that not all FMM regions are necessarily part of the percolating network, is calculated from the CAFM image (Fig. 1) assuming a cut-off of $R/\bar{R} < 0.4$. These bounds yield a small range $3 \times 10^{-12} \Omega \text{ m}^2 \leq \text{DWRA} \leq 6.3 \times 10^{-12} \Omega \text{ m}^2$ that lies within the spread of values recorded for manganite films (i) with patterned and therefore potentially damaged constrictions ($8 \times 10^{-14} \Omega \text{ m}^2$ in¹⁴ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $1.4 \times 10^{-11} \Omega \text{ m}^2$ in¹⁵ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, and $2.5 \times 10^{-13} \Omega \text{ m}^2$ in¹⁶ $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$) and (ii) without constrictions ($1 \times 10^{-15} \Omega \text{ m}^2$ in²⁷ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$).

The large values of DWRA seen in manganites exceed the values for standard magnetic metals such as cobalt ($\sim 10^{-19} \Omega \text{ m}^2$)²⁸ by more than six orders of magnitude. This could be due to the geometric constraints²⁴ discussed earlier, and/or the formation of mesoscopic structures at wall centres^{7, 14} where the stability of the FMM phase is reduced. Note that mesoscopic magnetic and electronic structures are common in the manganites²⁹,

but their possible existence at wall centres could not be explored via current-voltage measurements of our devices as top contact resistance dominates.

The two-state electrical switching in our trilayer devices was highly reproducible despite intervening excursions above T_p and T_C to RT where the phase separation is washed out. This reproducibility in device performance is attributed to the observed reproducibility of the magnetic and electronic phase separation in $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ films, which we associate with frozen-in local strain^{30,31,32}. In future, the deterministic control of local strain could define electrical circuits without³³ the need for top-down or bottom-up fabrication (cf. information storage without physical patterning in rewritable CDs and DVDs). This route has the advantage that lateral nanoscale features (here, our phase-separated FMM pathways) may be defined without incurring processing-related damage.

Acknowledgements

We thank M. Bibes and H.Y. Hwang for discussions, L. Fraigi *et al.* at INTI for technical support, and J.T. Markert (Department of Physics, University of Texas) for the use of his AFM. This work was funded by the EU FP6 STRP CoMePhS (C.I.), the EU Alban Program (L.G.), ANPCYT PICT No. 03-13517 (L.G. and P.L.), the US National Science Foundation No. DMR-0308575 (T.M.C and A. dL.), the Welch Foundation No. F-1533 (T.M.C and A. dL.), EU Marie Curie Fellowships (L.E.H., D.S. and J.L.P.), and the UK EPSRC.

- ¹ S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- ² C. Israel, M. J. Calderon, and N. D. Mathur, *Mater. Today* **10**, 24 (2007).
- ³ J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Nature* **392**, 794 (1998).
- ⁴ M. Bowen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- ⁵ R. Meservey and P. M. Tedrow, *Physics Reports* **238**, 173 (1994).
- ⁶ E. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance* (Springer, 2002).
- ⁷ N. D. Mathur and P. B. Littlewood, *Solid State Commun.* **119**, 271 (2001).
- ⁸ A. Anane *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 77 (1999).
- ⁹ R. Mahendiran *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 286602 (2002).
- ¹⁰ P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002).
- ¹¹ N. D. Mathur *et al.*, *Nature* **387**, 266 (1997).
- ¹² J. Z. Sun *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3266 (1996).
- ¹³ M. H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* **61**, R14905 (2000).
- ¹⁴ N. D. Mathur *et al.*, *J. Appl. Phys.* **86**, 6287 (1999).
- ¹⁵ J. Wolfman *et al.*, *J. Appl. Phys.* **89**, 6955 (2001).
- ¹⁶ T. Arnal, A. V. Khvalkovskii, M. Bibes, B. Mercey, P. Lecoeur, and A. M. Haghiri-Gosnet, *Phys. Rev. B* **75**, 220409(R) (2007).

- ¹⁷ J. O'Donnell, M. Onellion, M. S. Rzchowski, J. N. Eckstein, and I. Bozovic, *Phys. Rev. B* **55**, 5873 (1997).
- ¹⁸ L. E. Hueso, L. Granja, P. Levy, and N. D. Mathur, *J. Appl. Phys.* **100**, 023903 (2006).
- ¹⁹ D. Sanchez, L. E. Hueso, L. Granja, P. Levy, and N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142509 (2006).
- ²⁰ S.-W. Cheong and H. Y. Hwang, in *Colossal Magnetoresistive Oxides*, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach, Amsterdam, 2000).
- ²¹ T.-M. Chuang and A. de Lozanne, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 053710 (2007).
- ²² N. D. Mathur, M. H. Jo, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, *J. Appl. Phys.* **89**, 3388 (2001).
- ²³ A. Gupta *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, R15629 (1996).
- ²⁴ P. Bruno, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2425 (1999).
- ²⁵ S. J. Lloyd, N. D. Mathur, J. C. Loudon, and P. A. Midgley, *Phys. Rev. B* **64**, 172407 (2001).
- ²⁶ M. H. Jo, N. D. Mathur, and M. G. Blamire, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2722 (2002).
- ²⁷ Y. Wu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2295 (1999).
- ²⁸ U. Rudiger, J. Yu, L. Thomas, S. S. P. Parkin, and A. D. Kent, *Phys. Rev. B* **59**, 11914 (1999).
- ²⁹ N. Mathur and P. Littlewood, *Phys. Today* **56**, 25 (2003).
- ³⁰ D. D. Sarma *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097202 (2004).
- ³¹ K. H. Ahn, T. Lookman, and A. R. Bishop, *Nature* **428**, 401 (2004).
- ³² Y.-A. Soh *et al.*, *J. Appl. Phys.* **91**, 7742 (2002).

³³ N. Mathur and P. Littlewood, *Nature Mater.* **3**, 207 (2004).

FIG. 1. Conducting-tip atomic force microscopy images of the 55 nm $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ film. Two-point resistance R measurements, between the conductive nanoscale tip and a biased electrical contact located remotely on the film surface, were normalized by the median value $\bar{R}$ for each image. The main image ($77 \text{ K} < T_p$, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $\bar{R}=6 \text{ M}\Omega$) and inset ($293 \text{ K} > T_p$, $0.66 \times 0.66 \mu\text{m}^2$, $\bar{R}=25 \text{ k}\Omega$) are plotted at the same magnification. When the sample is macroscopically metallic below T_p , the electronic structure exhibits phase separation on a range of length scales.

FIG. 2. Magnetic force microscopy images of a specific $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ area of the same 55 nm $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ film. All images are displayed on an identical contrast scale. Images (a-d) show zero-field data at 77 K after different magnetic and thermal histories. After cooling from RT in $H=0$, the magnetic contrast seen in (a) is significantly reduced by the application and removal of 36 mT along [100] prior to the collection of image (b). Images (c) and (d) correspond to a repeat of this run. The $1.2 \times 1.2 \mu\text{m}^2$ insets of a specific area show more clearly that the magnetic structure (a,c) is subject to strong run-to-run variations after cooling in $H=0$, but (b,d) is recovered with remarkable reproducibility by the application of the field.

FIG. 3. Magnetic measurements of an unpatterned $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (29 nm)/ $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (29 nm)/ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (72 nm) trilayer. $M(H)$ along [100] at 79 K shows two abrupt jumps associated with top ($2.9 \pm 0.2 \text{ mT}$) and bottom ($0.44 \pm 0.10 \text{ mT}$) layer switching. The more diffuse switching in 35-60 mT is due to the FMM regions of the $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ interlayer. Upper inset: ω - 2θ x-ray scan about

NdGaO₃ (004) taken with a Philips X'Pert high-resolution diffractometer ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, Ge monochromator). The observation of peaks for each component of the trilayer confirms the epitaxy of the heterostructure. Lower inset: trilayer schematic ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ is denoted LCMO x for clarity).

FIG. 4. CPP electrical measurements of an all-metallic ($5 \times 5 \text{ \mu m}^2$ mesa) device patterned from a $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (20 nm)/ $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ (20 nm)/ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (50 nm) trilayer, after cooling to 25 K in $H=0$. The schematic shows contact pads (thick lines), and voltage V and current I terminals. Each of the three $R(H)$ sweeps was measured after an excursion to RT, and we plot $\Delta R = R(H) - R(0)$ to eliminate small ($< 5\%$) extrinsic run-to-run variations in top contact resistance attributed to microstructural changes and other ageing effects. The switching (jump magnitude and switching fields) is highly reproducible from run to run, and two distinct states are seen at $H=0$ (minor loop in inset). Increasing the mesa size up to $19 \times 19 \text{ \mu m}^2$ produced equivalent results.

Figure 1

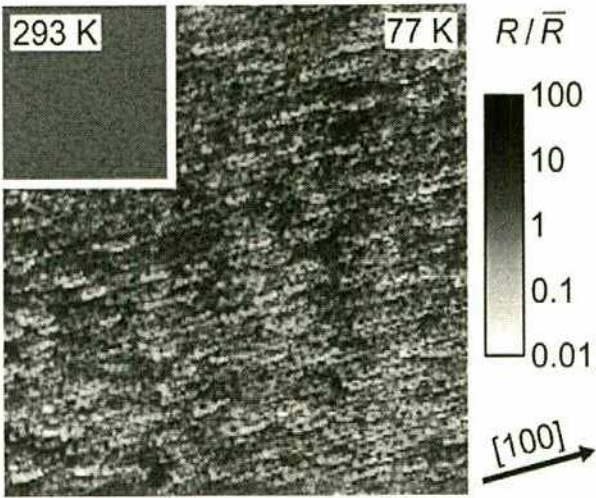


Figure 2

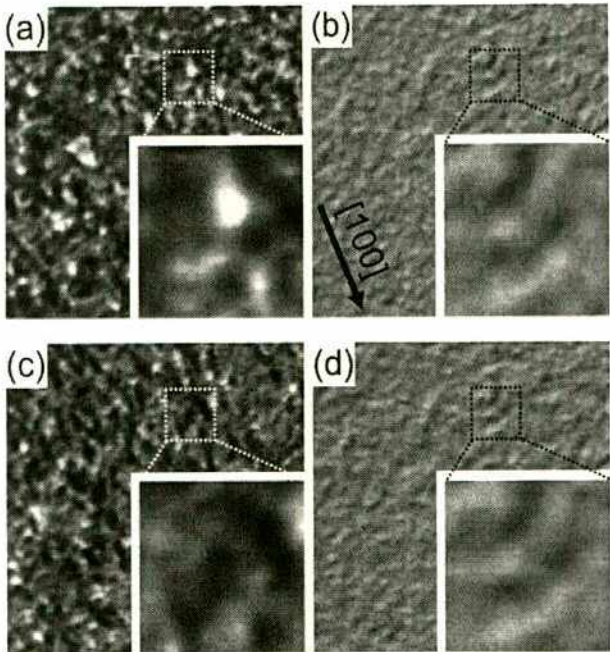


Figure 3

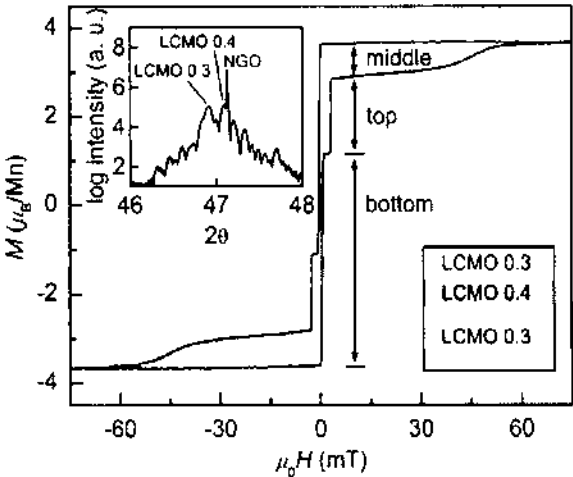
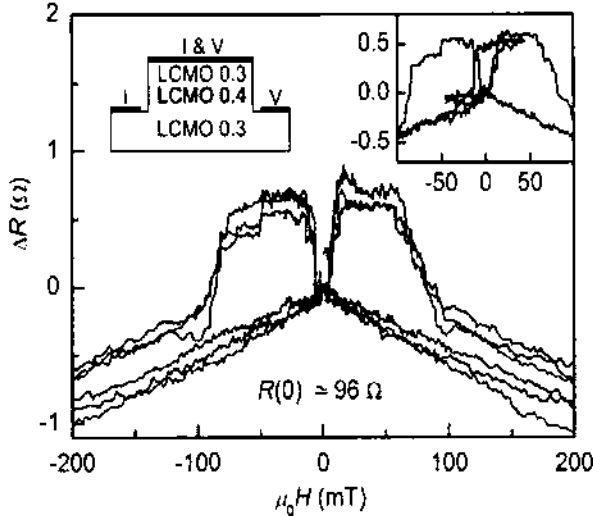


Figure 4



Electrical transport properties of metal/La_{0.70}Ca_{0.30}MnO₃ interfaces

Leticia Granja^{a,*}, Luis E. Hueso^{b,c}, Mariano Quintero^a, Pablo Levy^a, Neil D. Mathur^b

^a*Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Gral Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.*

^b*Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, UK.*

^c*Spintronic Devices Division, ISMN-CNR, Via P. Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy*

Elsevier use only: Received date here, revised date here, accepted date here

Abstract

We present the electrical transport properties of single manganite-metal interfaces, at different temperatures. Each interface possessed an area of several square microns, and its electrical properties were isolated using a Kelvin bridge device that was fabricated from a bilayer grown entirely by pulsed laser deposition. Each bilayer comprised metals (Au, Ag and Ti) deposited in-situ onto epitaxial La_{0.70}Ca_{0.30}MnO₃ films. © 2001 Elsevier Science. All rights reserved.

Keywords: manganites, contact resistance, metal-oxide interface.

For several years, a large amount of work has focused on various interesting effects involving complex oxide-metal interfaces, especially oxides that adopt the perovskite structure. The wide interest represents possible applications, mainly inspired by the resistive switching and rectifying current-voltage characteristics [1,2]. A better characterization of the contact resistance [3,4] is important to improve device performance. Although there has been much speculation about the nature of interfacial effects, few studies were able to isolate the role of the junctions [3,4].

With the aim of investigating metal-oxide interfaces, we have fabricated devices based on epitaxial thin films of oxides of manganese (manganites), and three different metals (Au, Ag and Ti). The geometry of these devices allowed us to study junction properties directly.

We present here results obtained from devices based on La_{0.70}Ca_{0.30}MnO₃ (LCMO30). LCMO30 is a very well-known manganite which has a ferromagnetic-metallic to paramagnetic-insulating transition at $T_C \sim 250$ K, and colossal magnetoresistance effects associated with the ferromagnetic state [5]. We found that the behaviour of the interfacial resistance differs qualitatively from the bulk behaviour, and depends on the oxygen affinity of the metals and thus a deoxygenated interfacial manganite layer. We also show, from results on other devices, that the quality of the manganite surface contributes to these interfacial effects.

* Corresponding author. Tel. +54-11-6772-7103; fax +54-11-6772-7121, e-mail granja@enea.gov.ar

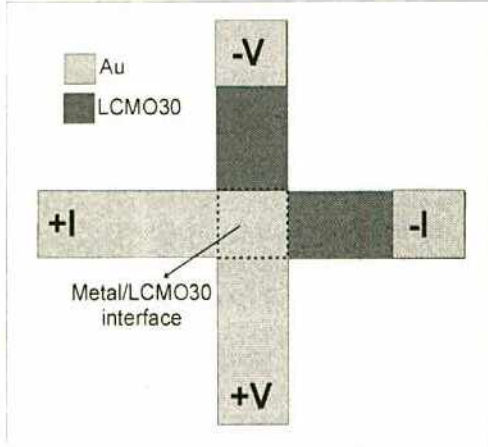


Figure 1: Schematic of the devices used to study the metal/LCMO30 interfaces. First, an "L"-shape was defined in the metal/LCMO30 bilayer by Ar-ion milling. Second, the metal layer was removed by Ar-ion milling from the middle of the two arms of the "L", i.e. leaving metallisation only at the right-angle bend and the two ends. Finally, Au was sputter deposited in the form of an "L" as shown. The current (I) and voltage (V) connections for electrical measurement are displayed.

LCMO30 films were grown epitaxially on NdGaO₃ (001) substrates by pulsed laser deposition (PLD) using conditions described elsewhere [6]. X-ray diffraction was used to confirm the epitaxy of the heterostructures. The nominal LCMO30 thickness was 80 nm. The subsequent deposition of a 50 nm metal (Au, Ag and Ti) layer was performed *in-situ* by PLD (room temperature, $\sim 10^{-6}$ Torr, 2.5 J.cm⁻², 1 Hz). An Au layer was deposited *in-situ* over the Ag and Ti to avoid environmental exposure.

Each Metal/LCMO30/NdGaO₃ sample was patterned into several Kelvin-bridge devices using optical lithography, Ar-ion milling and Au sputtering. The area of the metal-manganite junctions fabricated ranged from 5×5 to 50×50 μm^2 . The geometry of our devices (Figure 1) permits four-probe resistance (R) measurements of the interface. Separately bulk resistances were obtained by two-terminal measurements of the manganite tracks in the devices. In this work we focus on the electrical transport properties of the junctions, and the bulk, as a function of temperature (T).

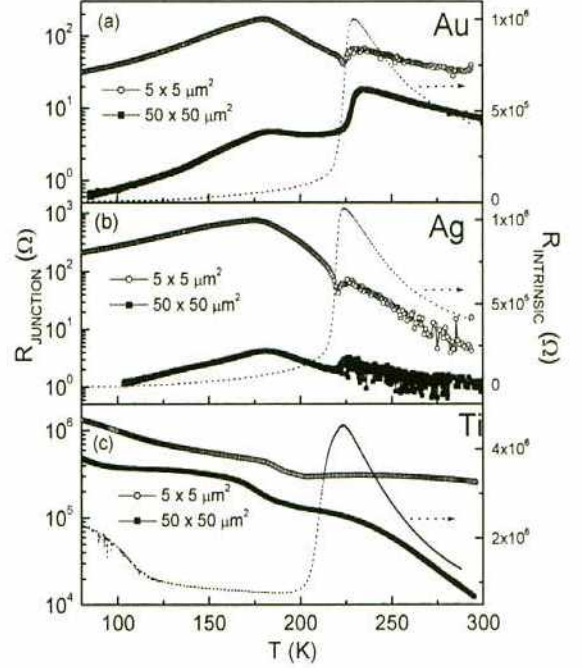


Figure 2: Resistance vs. temperature for 5×5 and 50×50 μm^2 Kelvin-bridge devices, and the corresponding two-terminal LCMO30 tracks, with (a) Au, (b) Ag and (c) Ti.

Figure 2 displays the temperature dependence of the resistance (R_{JUNCTION}) of our smallest (5×5 μm^2) junctions, our largest (50×50 μm^2) junctions, and the corresponding LCMO30 two-terminal track resistance ($R_{\text{INTRINSIC}}$), for each of the three metals employed. R_{JUNCTION} can be seen to develop two peaks with temperature. The temperature at which the high- T peak occurs agrees well with the LCMO30 track metal-insulator transition. The low- T peak is only present in R_{JUNCTION} , and the temperature at which it occurs, and its relative magnitude, depends strongly on the metal used. The temperature at which the low- T maximum occurs is independent of junction area, and is 180 K, 175 K and 50 K for Au, Ag and Ti respectively. However, for each metal, the magnitude of R_{JUNCTION} at the low- T peak does not scale with area, as might be expected from geometrical considerations. The above features indicate that the low- T peak is directly related to the LCMO30-metal interface. The magnitude of the

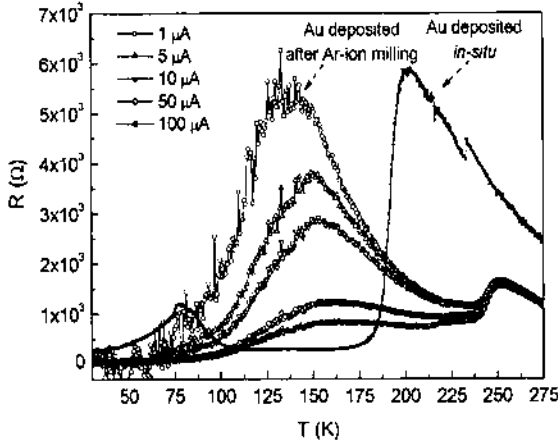


Figure 3: Resistance vs. temperature for manganite trilayer devices [10]. We compare a sample milled with Ar ions prior to depositing the top Au contact ($12 \times 12 \mu\text{m}^2$), with a sample with an *in-situ* top Au contact ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) (Note that the different devices sizes are responsible for the different absolute values of resistance). The milled sample appears strongly non-ohmic near the low- T bump. The sample with *in-situ* Au shows a suppressed low- T bump. The higher temperature peaks correspond to intrinsic metal-insulator transitions [10].

low- T peak increases in the sequence $\text{Au} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Ti}$, reflecting the sensitivity of each metal to oxidation. This suggests the possible presence of a metallic oxide layer, and thus oxygen vacancies in the manganite near the interface. Similar low- T peaks were previously observed for LaMnO_3/Al interfaces where the presence of Al_2O_3 was confirmed by XPS [4], and two-terminal resistance measurements with Au and Ag *ex-situ* electrodes on polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ films [7]. However, low- T peaks could arise due to intrinsic [8] fluctuations in film surface composition, i.e. independently of adjacent layers.

It is known that the Curie temperature T_C of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ decreases with decreasing oxygen content, and ultimately a non-ferromagnetic insulator results.[9] Therefore we attribute the broad low-temperature peak to a distribution of transition temperatures due to deoxygenated LCMO30 at the interface [4]. Considering the dependence of T_C on oxygen content for $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ /NGO epitaxial thin films [9], we can estimate here an average oxygen content at the interface for our low- T

maxima, i.e. $\delta \sim 0.05$ for Au and Ag, and $\delta \sim 0.08$ for Ti.

Current-voltage (I - V) characteristics are linear for our Au devices, but exhibit slightly non-linear and asymmetric features for our Ag devices even though the applied bias is low ($V \leq 0.04$ V). The corresponding current densities show a nominally unexpected area dependence, even for the Au devices. The non-linearity and area dependence is more extreme for our Ti devices, presumably due to the stronger oxidizing powers of Ti with respect to Ag and Au. The formation of a thin and highly insulating interfacial TiO_y ($0 < y \leq 2$) layer is *a priori* plausible, and could explain the observed asymmetry in the I - V characteristics.

To demonstrate the influence of oxide-metal interfaces on the performance of other devices, we show in Figure 3 the temperature dependence of the current-perpendicular-to-the-plane resistance for two different epitaxial manganite trilayer devices, i.e. thin films of $\text{La}_{0.59}\text{Ca}_{0.41}\text{MnO}_3$ between two $\text{La}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{MnO}_3$ electrodes contacted with Au (for a full description of these devices see [10]). A low- T bump for both devices is attributed to the top contact, which in one case was deposited *in-situ*, and in the other case after Ar-ion milling. It can be seen that the milling strongly enhances interfacial effects: the low- T peak is much broader and strongly non-ohmic (but the I - V curves are symmetric). The use of *in-situ* Au suppresses the low- T peak, and produces ohmic behaviour at all temperatures studied. This suggests that the Ar-ion plasma damages the surface and dramatically changes its properties. By contrast, the use of *in-situ* Au guarantees a clean interface.

Summarising, our devices (Figure 1) permit the electrical resistance of manganite-metal interfaces to be isolated. In addition, they permit two-terminal measurements of manganite tracks. Our studies suggest that in the manganite, near the interface, there are oxygen vacancies whose distribution depends strongly on the metal employed. Finally, we note that undesirable contact effects may be avoided using *in-situ* deposition techniques.

We thank A. G. Leyva for helpful comments. This work was supported by the UK EPSRC, The Royal Society (N.D.M.), an EU Marie Curie Fellowship (L.E.H.) and ANPCYT PICT No. 03-13517 (L.G. and P.L.).

References

- [1] A. Baikalov, Y. Q. Wang, B. Shen, B. Lorenz, S. Tsui, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 957-959 (2003)
- [2] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 12107-12109 (2005).
- [3] L. Mieville, D. Worledge, T. H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1736-1738 (1998).
- [4] A. Plecenik, K. Fröhlich, J. P. Espinós, J. P. Hoigado, A. Halabica, M. Pripko, A. Gilabert, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 859-861 (2002)
- [5] S. -W. Cheong and H. Y. Hwang, in *Colossal Magnetoresistive Oxides*, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach, Amsterdam, 2000).
- [6] D. Sánchez, L.E. Hueso, L. Granja, P. Levy and N.D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 142509-142511 (2006).
- [7] V. S. Amaral, J. P. Araújo, A. A. C. S. Lourenço, P. B. Tavares, Y. G. Pogorelov, J. B. Sousa and J. M. Vieira, *J. Mag. Mat.* **226-230**, 942-944 (2001).
- [8] J. Choi, J. Zhang, S.-H. Liou, P. A. Dowben and E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **59**, 13459 (1999).
- [9] J. R. Sun, C. F. Yeung, K. Zhao, L. Z. Zhou, C. H. Leung, H. K. Wong, B. G. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1164-1166 (2000).
- [10] L. Granja, L. E. Hueso, D. Sánchez, J. L. Prieto, P. Levy and N. D. Mathur, available at cond-mat/0605341.

Spintronic investigation of the phase separated manganite (La,Ca)MnO₃L. E. Hueso^{a)} and L. Granja^{b)}*Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, United Kingdom*

P. Levy

Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida Gral Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina

N. D. Mathur

Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, United Kingdom

(Received 14 March 2006; accepted 12 May 2006; published online 20 July 2006)

We report magnetic and electrical transport studies of an epitaxially grown trilayer thin film structure comprising La_{0.59}Ca_{0.41}MnO₃ sandwiched between La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ electrodes. Since La_{0.59}Ca_{0.41}MnO₃ lies at the edge of the thin film ferromagnetic metallic phase field, phase separation effects are expected. These effects can explain the observed magnetic isotropy of the middle layer. By contrast, the electrode material is magnetically uniaxial. Easy axis magnetic field sweeps of the trilayer produce two sharp magnetic transitions, but only one sharp transition in current-in-plane resistance measurements. © 2006 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2214469]

I. INTRODUCTION

The manganites, a class of mixed-valent manganese oxides, display a range of electronic and magnetic phases that can coexist even in a continuous crystal. This coexistence is caused by the strong interplay among the crystallographic, magnetic, and electronic degrees of freedom.¹ La_{1-x}Ca_xMnO₃ (LCMO_x%) is a typical manganite. The bulk phase diagram² is dominated by a ferromagnetic metallic phase in $x < 0.5$, and a modulated phase^{3,4} that was traditionally considered to be charge ordered in $x > 0.5$.⁵ The coexistence of these two phases has been observed through measurements of electrical resistivity and magnetization,^{6,7} neutron diffraction,⁸ magnetic resonance,^{9,10} and electron microscopy¹¹ where the two phases are not always found to be mutually exclusive.¹²

Manganite thin film devices such as tunnel junctions^{13,14} and exchange-biased multilayers^{15,16} exploit the half-metallic character of certain compositions, but do not exploit phase separation. Here we attempt to exploit both phenomena by fabricating epitaxial trilayers in which the half metallic ferromagnet LCMO30 sandwiches LCMO41. This latter composition lies well within the ferromagnetic metallic phase in bulk samples.² However, epitaxial films of LCMO41 on NdGaO₃ (001) substrates (NGO) lie at the edge of the thin film ferromagnetic metallic phase field, and show strong evidence of phase separation with a ferromagnetic volume fraction of 45% ± 5%.¹⁷

In this article, we demonstrate that this phase separated

layer of LCMO41 is magnetically isotropic. Its presence in the trilayer magnetically decouples the two adjacent fully ferromagnetic LCMO30 layers. Normally, the independent switching of ferromagnetic domains leads to sharp jumps in magnetoresistance.¹⁸ Our current-in-plane (CIP) magnetoresistance measurements reveal both sharp and diffuse jumps. We argue that the phase-separated nature of our interlayer decouples the magnetic and electrical switching fields in our device.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

Using pulsed laser deposition, films of LCMO30 and LCMO41 and trilayer films of LCMO30/LCMO41/LCMO30 were grown on NGO substrates using conditions described elsewhere.¹⁷ Three trilayers were grown in total with middle layer thicknesses of 10, 20, and 40 nm. In each case the bottom and top LCMO layer thicknesses were 50 and 20 nm, respectively. NGO was chosen as a substrate due to its small (~0.1%) mismatch with LCMO, and because it simplifies the micromagnetics by promoting uniaxial magnetic anisotropy.¹⁹ However, the penalty for using this substrate is that magnetic measurements are difficult due to the strong paramagnetic signal arising from the neodymium ($J=9/2$) ions.

Samples were characterized by x-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM). For all samples, ω -2 θ scans around the NGO (004) peak show a Laue modulation indicating coherent growth (Fig. 1). The periodicity of the fringes matches the total nominal film thickness to within 2–3 nm. Moreover, reciprocal space maps around (116) pseudocubic reflections show that both in-plane film lattice parameters match the substrate. AFM measurements evidence step-terrace growth with unit cell terrace heights.

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed; present address: ISMN-CNR, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy; electronic mail: l.hueso@bo.ismn.cnr.it

^{b)}Permanent address: Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida Gral Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

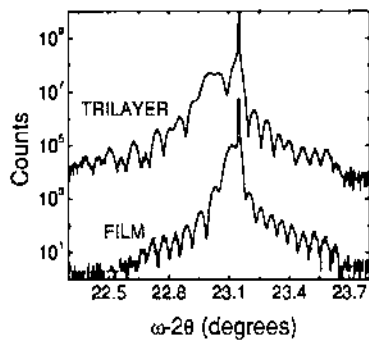


FIG. 1. ω - 2θ scans around the NGO (004) substrate peak for (bottom) a film of LCMO41/NGO and (top) a trilayer of LCMO30(20 nm)/LCMO41(20 nm)/LCMO30(50 nm)/NGO.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Vibrating sample magnetometer measurements at 50 K of a 20 nm LCMO41 film reveal both a reduced saturation magnetization and magnetic isotropy (Fig. 2). The observed saturation magnetization of $1.7 \pm 0.2 \mu_B/\text{Mn}$ represents $47\% \pm 5\%$ of the theoretical limit of $3.59 \mu_B/\text{Mn}$, qualitatively supporting the previously proposed argument that a ferromagnetic phase coexists with a nonferromagnetic phase leading to a metal-insulator transition at 150 K.¹⁷ The observed magnetic isotropy can be explained if this ferromagnetic phase is distributed to form small (<20 nm) islands²⁰ in which shape effects dominate the underlying magnetocrystalline anisotropy.¹⁹ However, the observed metal-insulator transition¹⁷ suggests the presence of ferromagnetic metallic percolation paths between these islands. (This conclusion is independently supported by the calculation that we present later.) We stress that the magnetically isotropic behavior of epitaxial LCMO41/NGO sharply contrasts the uniaxial anisotropy seen in the strongly ferromagnetic phase of epitaxial LCMO30/NGO, where the orthorhombic [100] corresponds to the easy axis.¹⁹

In Fig. 3 we present magnetic and electrical measurements taken at 50 K for the trilayer with middle layer thickness 20 nm. (The trilayers with middle layer thicknesses 10 and 40 nm behave similarly and will therefore not be discussed further.) In Fig. 3(a), magnetic measurements along

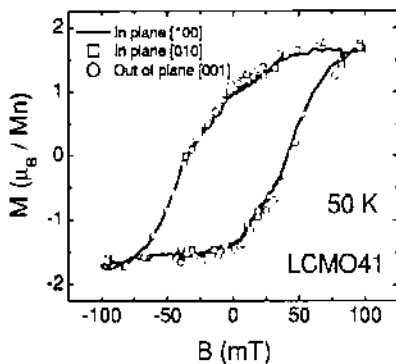


FIG. 2. Magnetic hysteresis loops, corrected for the paramagnetic substrate of volume 7.5 mm^3 , measured at 50 K along the three perpendicular (100) orthorhombic directions of a 20 nm LCMO41 film. The similarity between these three loops (and others taken in intermediate orientations) demonstrates the absence of magnetic anisotropy.

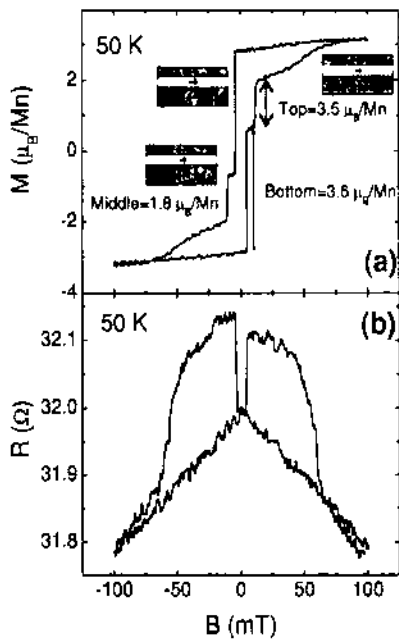


FIG. 3. Magnetic and electrical measurements vs applied magnetic field for the LCMO33(20 nm)/LCMO41(20 nm)/LCMO33(50 nm)/NGO trilayer at 50 K. (a) Magnetization, corrected for the paramagnetic substrate of volume 7.5 mm^3 , for the in-plane orthorhombic [100] direction. Easy axis switching of the top and bottom layers appears to be independent of the isotropic middle layer. (b) Current-in-plane resistance obtained at a measurement current of $10 \mu\text{A}$. At all measurement fields, I - V curves were linear up to this current. The sharp switching corresponds to magnetic reversals of the bottom LCMO30 layer. No corresponding switch is seen for reversals of the top LCMO30 layer. The hysteretic regimes in (a) and (b) persist out to the same applied field.

the orthorhombic [100] in-plane direction of the trilayer indicate the presence of three components in the hysteresis loop. The LCMO30 components show the expected easy axis behavior and the magnitude of the associated sharp switching events permits coercive fields to be assigned to the 50 nm bottom ($4.5 \pm 0.4 \text{ mT}$) and 20 nm top ($10.7 \pm 0.5 \text{ mT}$) layers. The behavior of the LCMO41 component is equivalent to the isotropic measurements of the LCMO41 film (Fig. 2).

The sharp switching seen in Fig. 3(a) represents single domain switching between parallel and antiparallel states of the top and bottom layers. The simple addition of the three hysteresis loops implies that all three layers are magnetically independent. On a major loop, before switching to the antiparallel state, the trilayer is essentially saturated. After switching, only the bottom layer is reversed. As the middle layer does not follow the magnetic behavior of the LCMO30, we suggest that magnetic domain walls form between the bottom layer and the ferromagnetic regions of the phase separated middle layer. We therefore turn to electrical transport measurements, which have the potential to detect the presence of interfacial structures that cannot be resolved by magnetometry.

CIP measurements of the trilayer were performed in the standard four terminal geometry along the orthorhombic [100] direction by depositing gold contact pads with a separation between the voltage pads of 2 mm. Figure 3(b) demonstrates hysteresis in the magnetoresistance of our

LCMO30/LCMO41/LCMO30/NGO trilayer. By contrast, no hysteresis is seen in similar measurements of LCMO30/NGO and LCMO41/NGO films. The most striking feature in Fig. 3(b) is that while the high resistance state arises from magnetic reversals of the bottom electrode [Fig. 3(a)], the low resistance state (associated with the high-field reversible regime) is not recovered when the magnetization of the top electrode reverses to yield the parallel state. Instead, the transition from high to low resistance mimics the magnetic changes in the middle layer [Fig. 3(a)].

The behavior seen in Fig. 3(b) may be understood qualitatively as follows. Switching to the antiparallel state of the top and bottom layers leads to the formation of domain walls at distributed locations near the lower interface, as discussed earlier. Domain walls in the manganites could possess a high electrical resistance due to mesoscopic phase separation.²¹ These domain walls electrically isolate the bottom layer and produce a sharp increase in resistance. The subsequent magnetization reversal in the top layer brings the top and bottom layers into the parallel state around 10 mT, but at such low fields the middle layer remains essentially antiparallel to both. Therefore domain walls, which were previously only associated with the bottom interface, are now expected to also be present at the upper interface. However, the bottom layer remains electrically isolated and so, no sharp switch to the low resistance state is observed. Instead, the low resistance state is approached gradually as the ferromagnetic regions in the middle layer reverse, removing domain walls near both interfaces and thus reintroducing current paths through the bottom layer as the magnetic field is increased.

We now present a quantitative analysis of the behavior seen in Fig. 3(b). We approximate the resistivities of the component layers at 50 K to be isotropic and equal to the in-plane orthorhombic [100] values for LCMO30/NGO ($1 \mu\Omega \text{ m}$) and LCMO41/NGO ($100 \mu\Omega \text{ m}$).¹⁷ Given the high value of the latter, we assume that current only flows in the LCMO41 layer through percolating pathways whose resistivity is equal to the resistivity of the LCMO30 film. We also assume that these pathways are lumped into just two regions, each centered under a voltage terminal. The domain walls form at the interfaces of these pathways with the LCMO30 layers, as described above. Assuming the 77 K domain wall resistance-area product ($\Delta RA \approx 10^{-13} \Omega \text{ m}^2$) for LCMO30 (Ref. 21) we find that each of the two lumped pathways has an area of just $\sim 1 \mu\text{m}^2$. This is six orders of magnitude smaller than the active area of our device ($2 \times 2 \text{ mm}^2$), suggesting that CIP transport in the phase separated LCMO41 layer is mediated by very narrow current pathways between the postulated ferromagnetic islands.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, epitaxy is preserved in all-manganite trilayers. The middle LCMO41 layer is magnetically isotropic despite the underlying magnetocrystalline anisotropy. We attribute this discrepancy to phase separation, and the ferromagnetic volume fraction is 47%. We argue that percolating pathways of fractional area 10^{-6} form between ferromagnetic islands. These pathways permit the current to flow via the bottom layer. The trilayer structure represents a device in which the magnetic and electrical switching are decoupled and may thus be independently controlled.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank J. Rivas and P.B. Littlewood for helpful discussions. This work was funded by the UK EPSRC, an EU Marie Curie Fellowship (LEH), Alban Programme (LG), and The Royal Society.

- ¹N. Mathur and P. Littlewood, *Phys. Today* **56**(1), 25 (2003).
- ²S.-W. Cheong and H. Y. Hwang, in *Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides*, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach, London, 1999).
- ³J. García, M. Concepción Sánchez, J. Blasco, G. Subías, and M. Grazia Proietti, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3243 (2001).
- ⁴J. C. Loudon, S. Cox, A. J. Williams, J. P. Attfield, P. B. Littlewood, P. A. Midgley, and N. D. Mathur, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 097202 (2005).
- ⁵S. Mori, C. H. Chen, S.-W. Cheong, *Nature (London)* **392**, 473 (1998).
- ⁶M. Roy, J. F. Mitchell, A. P. Ramirez, and P. Schiffer, *Phys. Rev. B* **58**, 5185 (1998).
- ⁷P. Levy, F. Parisi, G. Polla, D. Vega, G. Leyva, H. Lanza, R. S. Freitas, and L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* **62**, 6437 (2000).
- ⁸P. G. Radcliffe, D. E. Cox, M. Marezio, S.-W. Cheong, P. Schiffer, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4488 (1995).
- ⁹G. Papavassiliou *et al.*, *Phys. Rev. B* **59**, 6390 (1999).
- ¹⁰F. Rivadulla, M. Freita-Alvite, M. A. Lopez-Quintela, L. E. Hueso, D. R. Miguens, P. Sande, and J. Rivas, *J. Appl. Phys.* **91**, 785 (2002).
- ¹¹M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999).
- ¹²J. C. Loudon, P. A. Midgley, and N. D. Mathur, *Nature (London)* **420**, 797 (2002).
- ¹³J. Z. Sun *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3266 (1996).
- ¹⁴M.-H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* **61**, R14905 (2000).
- ¹⁵I. Panagiotopoulos, C. Christides, M. Pissas, and D. Niarchos, *Phys. Rev. B* **60**, 485 (1999).
- ¹⁶I. N. Krivorotov, K. R. Nikolaev, A. Yu. Dobin, A. M. Goldman, and E. D. Dahiberg, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5779 (2001).
- ¹⁷D. Sánchez, L. E. Hueso, L. Granja, P. Levy, and N. D. Mathur, *cond-mat/0605187*.
- ¹⁸T. Ono, H. Miyajima, K. Shigeto, and T. Shinjo, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1116 (1998).
- ¹⁹N. D. Mathur, M.-H. Jo, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, *J. Appl. Phys.* **89**, 3388 (2001).
- ²⁰F. Rivadulla, M. A. Lopez-Quintela, and J. Rivas, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167206 (2004).
- ²¹N. D. Mathur *et al.*, *J. Appl. Phys.* **86**, 6287 (1999).

High resolution determination of ferromagnetic metallic limit in epitaxial $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ films on NdGaO_3

D. Sánchez^{a)} and L. E. Hueso^{b)}*Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, United Kingdom*L. Granja^{c)} and P. Levy*Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Gral Paz 1499, 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina*N. D. Mathur^{d)}*Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, United Kingdom*

(Received 8 May 2006; accepted 29 August 2006; published online 6 October 2006)

The physical properties of manganites depend strongly on sample morphology, probably due to strain. The authors investigate the influence of NdGaO_3 substrates on the limit of the ferromagnetic-metallic phase field in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, doping with $x=1\%$ resolution. Films with $x=0.40$ show a metal-insulator transition, but the ferromagnetic volume fraction is half the spin aligned value. Films with $x=0.41$ are similar but the metal-insulator transition is not always seen. Films with $0.42 \leq x \leq 0.45$ are insulating, and the magnetization is dramatically reduced. The observed phase boundary indicates where to search for enhanced phase separation effects that may be exploited in thin films and devices. © 2006 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2360211]

Manganites such as $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ display a rich array of physical phenomena^{1,2} such as colossal magnetoresistance.³ These phenomena arise via the interacting magnetic, electronic, and crystal structures that give rise to complex phases whose natures may be controversial.^{4,5} At present, the most exciting phenomena involve phase coexistence over a wide range of length scales.⁶ The balance between the competing phases may be tuned using many parameters such as magnetic field and temperature.⁷⁻⁹ Strain plays a particularly significant role¹⁰⁻¹² and therefore sample morphology will heavily influence physical properties. Epitaxial films have the capacity to reveal basic physical properties because certain extrinsic effects, such as those introduced by grain boundaries, are minimized.

Exploiting phase separation in thin film devices is a challenge that has renewed interest in the manganites. For example, small driving forces may alter the conductivity leading to memory effects.^{9,13,14} In order to optimize the design and performance of phase separated manganite devices, high resolution thin film x - T phase diagrams are desirable. In this work, we systematically investigate the limit of ferromagnetism and the percolation threshold in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ thin films with $0.40 \leq x \leq 0.45$, where metallic and insulating phases are likely to coexist.

Series of 20 and 50 nm films of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ were grown on NdGaO_3 (001) substrates (NGO) by pulsed laser deposition ($\lambda=248$ nm, 1 Hz, target-substrate distance = 6.5 cm, $\sim 800^\circ\text{C}$, 15 Pa O_2 , 2 J cm^{-2}) from commercial

targets (Praxair, CT) with Ca contents in the range of $0.40 \leq x \leq 0.45$ ($\Delta x=0.01$). After deposition, films were annealed in ~ 50 kPa O_2 for 1 h at the growth temperature, and then cooled quickly to room temperature. X-ray diffraction (XRD) of the targets was performed in a Philips PW1050 diffractometer ($\text{Cu K}\alpha$). Films were measured in a high resolution Philips PW3050/65 X'PERT PRO horizontal diffractometer ($\text{Cu K}\alpha$). The magnetic properties of target fragments and the films were studied in the cold stage of a Princeton Measurement Corporation vibrating sample magnetometer. Absolute values of resistivity were determined at room temperature using the van der Pauw technique, with silver dag

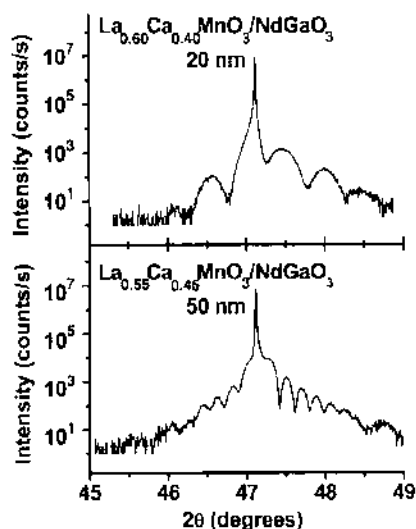


FIG. 1. High-resolution XRD ω - 2θ scans of representative films in the series $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $0.40 \leq x \leq 0.45$. The sharp substrate (004) peak overlaps with the corresponding film peak, and thickness fringes may be seen.

^{a)}Electronic mail: ds383@cam.ac.uk^{b)}Present address: Spintronic Devices Division, ISMN-CNR, Via P. Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy.^{c)}Also at the Department of Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, UK.^{d)}Electronic mail: ndm12@cam.ac.uk

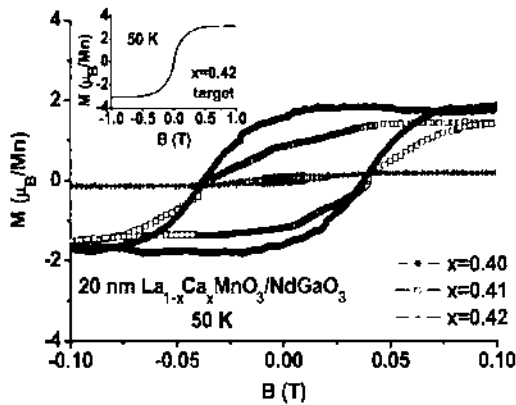


FIG. 2. 50 K magnetization M vs field B loops for 20 nm thick films with $x=0.40, 0.41$, and 0.42 . The magnetometer axis was parallel to the orthorhombic $[100]$ film easy axis (Ref. 19). Inset: Corresponding loop for the $x=0.42$ target at 50 K.

contacts around the sample perimeter. Variable temperature electrical measurements were carried out in a closed cycle He cryostat using four in-line silver dag contacts.

All targets were found to be single phase within the resolution of our diffractometer, and an orthorhombic $Pnma$ unit cell was identified. Lattice parameters were obtained from a Rietveld refinement using the FULLPROF program.¹⁵ As expected, the lattice parameters and unit cell volume decrease with increasing Ca content. This indicates that the A-site cation compositions display the nominal monotonic variation within the series of targets. Pseudocubic lattice parameters assuming $Pnma$ are $a_c^2=(a/2)^2+(c/2)^2$ and $c_c=b/2$. Pseudocubic lattice parameters assuming $Pbnm$, typically used for NGO, are $a_c^2=(a/2)^2+(b/2)^2$ and $c_c=c/2$. The in-plane lattice parameters are thus $a_c=3.864 \text{ \AA}$ (NGO) (Ref. 16) and $a_c=3.855 \text{ \AA}$ ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $x=0.40$). The expected lattice mismatch $100 \times (a_c^{\text{LCMO}} - a_c^{\text{NGO}})/a_c^{\text{LCMO}}$ is only -0.2% at $x=0.40$, increasing to -0.5% at $x=0.45$. These values are smaller than for SrTiO_3 (-1.3% to -1.5%) or LaAlO_3 (1.7% – 1.5%) substrates.

Both 20 and 50 nm films were found to be epitaxial and coherently strained. Figure 1 shows representative high resolution XRD scans around the orthorhombic (004) reflection of the NGO substrate indexed as $Pbnm$. The observed thickness fringes confirm both the crystallinity and the coherent nature of the interface. Film thickness as determined from

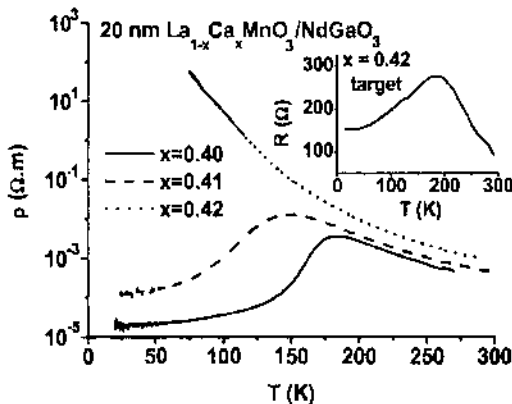


FIG. 3. Resistivity ρ vs temperature T for 20 nm films with $x=0.40, 0.41$, and 0.42 . Inset: Resistance R vs T for the $x=0.42$ target. The small suppression in the transition temperature may be due to deoxygenation.

TABLE I. Ferromagnetic volume fractions in the 20 and 50 nm film series for $x=0.40, 0.41$, and 0.42 . Values calculated from dividing the saturation magnetization M_S by the fully spin-aligned value $(4-x)\mu_B/\text{Mn}$.

Thickness (nm)	$x=0.40$	$x=0.41$	$x=0.42$
20	0.47	0.38	0.05
50	0.54	0.47	0.17

the period of the fringes were 20 ± 2 and 50 ± 4 nm for each series. The out-of-plane lattice parameter of the manganite film could not be calculated with high precision due to the overlap of the film peak with the substrate peak, as seen in Fig. 1.

The magnetic properties of all films are very different from the corresponding targets. All targets are strongly ferromagnetic as expected.^{17,18} However, the saturation magnetization M_S of both 20 and 50 nm films is significantly reduced for $x=0.40$ and 0.41 , and too small to be resolved for $x>0.42$. Figure 2 shows the 50 K hysteresis loops for 20 nm films with $x=0.40, 0.41$, and 0.42 , after subtracting the paramagnetic NGO substrate contribution. M_S values are $1.71 \mu_B/\text{Mn}$, $1.43 \mu_B/\text{Mn}$, and $0.14 \mu_B/\text{Mn}$, respectively. The dramatic reduction seen at $x=0.42$ is identified as a thin film effect because it is not seen in the corresponding target where $M_S=3.10 \mu_B/\text{Mn}$ (Fig. 2, inset). Table I gives ferromagnetic volume fractions for the 20 and 50 nm films at $x=0.40, 0.41$, and 0.42 . Due to the strongly paramagnetic substrate, the existence of ferromagnetism in these films at high temperatures cannot be reliably resolved, and therefore Curie temperatures are not presented. Similarly, we cannot resolve a ferromagnetic component in films with $x=0.43, 0.44$, and 0.45 .

Figure 3 shows selected resistivity-temperature data for the 20 nm film series, which is qualitatively identical for the 50 nm film series. A metal-insulator transition is always seen in $x=0.40$ films, but only sometimes in films with $x=0.41$. Films studied with $x \geq 0.42$ are always insulating in the measured temperature range. By contrast, all targets studied show the expected^{17,18} metal-insulator transition (see, e.g., Fig. 3, inset).

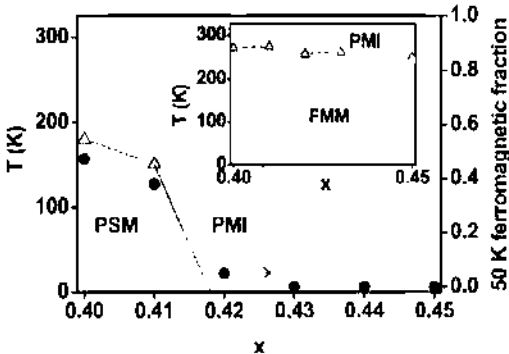


FIG. 4. Thin film phase diagram for 20 nm epitaxial $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ on NGO in $0.40 \leq x \leq 0.45$. Metal-insulator transition temperatures (Δ) and 50 K ferromagnetic phase fractions ($\bullet$) are plotted. The extrapolation of the boundary between the phase-separated metallic phase (PSM) and the paramagnetic-insulating (PMI) phase assumes that percolation requires a ferromagnetic fraction of 10%, which is a lower bound (Ref. 21). The inset shows the corresponding phase diagram for polycrystalline samples (data from Refs. 18 and 22) where the phase fraction of the ferromagnetic metallic phase (FMM) is ~ 0.9 for $x=0.45$ (Ref. 18). The open triangles (Δ) correspond to metal-insulator transition temperatures.

Given that high quality films with $x=0.30$ have been grown in this laboratory under equivalent conditions,²⁰ the magnetic and electrical data presented above may be attributed to thin film effects. We summarize and interpret our results as follows. Films at $x=0.40$ are qualitatively similar to films that lie deep within the ferromagnetic metallic phase around $x=3/8$,^{17,18} but the ferromagnetic phase fraction is halved (Fig. 2). Therefore the resistivity is increased and the metal-insulator transition is suppressed to lower temperatures. Films with $x=0.41$ always display some degree of ferromagnetism but not every sample displays metallicity. This suggests that $x=0.41$ films are also phase separated, but unlike $x=0.40$ films they lie near a percolation threshold such that their physical properties are very susceptible to subtle variations, e.g., in strain. The ferromagnetic metallic state is dramatically suppressed in films with $x \geq 0.42$ but a very small phase fraction may persist.

Based on the above findings, a thin film phase diagram for epitaxial $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ on NdGaO_3 is presented in Fig. 4. It differs dramatically from bulk phase diagram^{17,18} because phase separation halves the phase fraction of the ferromagnetic metal, and reduces the limit of metallicity and ferromagnetism by $x \approx 0.09$ from $x=0.5$ in the bulk to $x \approx 0.41$ in our films. Given that oxygen deficiencies would tend to electron dope $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and therefore increase rather than reduce the limit of metallicity and ferromagnetism, we attribute our observations to epitaxial strain. The apparent percolation threshold near $x=0.41$ could be exploited to optimize, e.g., memory effects^{9,13,14} or low-field magnetoresistance^{23,24} in devices based upon phase separated manganites.

Financial support by the UK EPSRC, the EU, The Royal Society, and ANPCYT PICT No. 03-13517 (Argentina) is acknowledged. The authors thank E. C. Israel and H. Y. Hwang for helpful comments.

- ¹M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- ²E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- ³S.-H. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- ⁴J. C. Loudon, S. Cox, A. J. Williams, J. P. Attfield, P. B. Littlewood, P. A. Midgley, and N. D. Mathur, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 097202 (2005).
- ⁵S. Cox, E. Rosten, J. C. Chapman, S. Kos, M. J. Calderón, D.-J. Kang, P. B. Littlewood, P. A. Midgley, and N. D. Mathur, *Phys. Rev. B* **73**, 132401 (2006).
- ⁶N. Mathur and P. Littlewood, *Phys. Today* **56**, 62 (2003).
- ⁷M. Uehara and S.-W. Cheong, *Europhys. Lett.* **52**, 674 (2000).
- ⁸R. D. Merithew, M. B. Weissman, F. M. Hess, P. Spradling, E. R. Nowak, J. O'Donnell, J. N. Eckstein, Y. Tokura, and Y. Tomioka, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3442 (2000).
- ⁹P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato, and G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137001 (2002).
- ¹⁰H. S. Wang, E. Wertz, Y. F. Hu, Q. Li, and D. G. Schlom, *J. Appl. Phys.* **87**, 7409 (2000).
- ¹¹Y.-A. Soh, G. Aeppli, N. D. Mathur, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* **63**, 020402 (2000).
- ¹²K. H. Ahn, T. Lookman, and A. R. Bishop, *Nature (London)* **428**, 401 (2004).
- ¹³P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiale, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R. S. Freitas, and L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* **65**, 140401 (2002).
- ¹⁴D. Casa, B. Keimer, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, H. U. Habermeier, and F. S. Razavi, *Phys. Rev. B* **64**, 100404 (2001).
- ¹⁵J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- ¹⁶S. Geller, *Acta Crystallogr.* **10**, 243 (1957).
- ¹⁷S.-W. Cheong and H. Y. Hwang, in *Colossal Magnetoresistive Oxides*, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach, Amsterdam, 2000), Chap. 7, pp. 237–280.
- ¹⁸P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
- ¹⁹N. D. Mathur, M.-H. Jo, J. E. Evetts, and M. G. Blamire, *J. Appl. Phys.* **89**, 3388 (2001).
- ²⁰M.-H. Jo, N. D. Mathur, N. K. Todd, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. B* **61**, R14905 (2000).
- ²¹M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999).
- ²²J. P. Franck, I. Isaac, W. Chen, J. Chrzanowski, and J. C. Irwin, *Phys. Rev. B* **58**, 5189 (1998).
- ²³L. Granja, L. E. Hueso, D. Sanchez, J. L. Prieto, P. Levy, and N. D. Mathur, e-print cond-mat/0605341.
- ²⁴L. E. Hueso, L. Granja, P. Levy, and N. D. Mathur, *J. Appl. Phys.* **100**, 023903 (2006).

Abrupt field-induced transition triggered by magnetocaloric effect in phase-separated manganites

L. Ghivelder,¹ R. S. Freitas,² M. G. das Virgens,^{1,2} M. A. Continentino,² H. Martinho,³ L. Granja,⁴ M. Quintero,⁴ G. Leyva,^{4,5} P. Levy,⁴ and F. Parisi^{4,5}¹*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68528, Rio de Janeiro, RJ 21941-972, Brazil*²*Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Caixa Postal 68528, Niterói, RJ 21945-970, Brazil*³*Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, SP 13083-970, Brazil*⁴*Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida Gral Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina*⁵*Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, Alem 3901, San Martín, Buenos Aires, Argentina*

(Received 30 July 2003; revised manuscript received 4 March 2004; published 18 June 2004)

The occurrence at low temperatures of an ultrasharp field-induced transition in phase-separated manganites is analyzed. Experimental results show that magnetization and specific-heat steplike transitions below 5 K are correlated with an abrupt change of the sample temperature, which happens at a certain critical field. This temperature rise, a magnetocaloric effect, is interpreted as produced by the released energy at the transition point and is the key to understand the existence of the abrupt field-induced transition. A qualitative analysis of the results suggests the existence of a critical growing rate of the ferromagnetic phase, beyond which an avalanche effect is triggered.

DOI: 10.1103/PhysRevB.69.214414

PACS number(s): 75.30.Kz, 75.30.Sg, 75.47.Gk

Mixed valent manganites show a great deal of fascinating properties, arising from the strong interplay between spin, charge, orbital, and lattice degrees of freedom.¹ The most intriguing one is the existence of a phase-separated state, the simultaneous coexistence of submicrometer ferromagnetic (FM) metallic and charge ordered (CO) insulating regions.² The phase separation scenario has its origin in the unusual proximity of the free energies of these very distinct FM and CO states, and in the fact that the competition between both phases is resolved in mesoscopic length scales, giving rise to real-space inhomogeneities in the material.

Yet another surprising result more recently found in manganites is the appearance of ultrasharp magnetization steps at low temperatures (below ~ 5 K) in the isothermal magnetization $M(H)$ curves.³⁻⁷ This effect, the field-induced transition of the entire compound from one phase to the other of the coexisting states, is included in the category of metamagnetic transitions.⁸ However, unlike the broad continuous transitions expected for inhomogeneous granular systems, in this case it occurs in an extremely narrow window of magnetic fields. These ultrasharp steps were observed in both single crystals and polycrystalline samples, indicating that it is not related to a particular microstructure of the material.

The actual existence of a phase-separated state was recognized as a key parameter for the observation of these magnetization jumps.⁷ The effect was first reported in manganites doped at the Mn site, and the disorder in the spin lattice was thought to play a relevant role.⁴ However, a similar behavior was also found in $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, and the qualitative interpretation of the phenomenon shifted to the martensitic character of the phase-separated state.⁶ Accommodation strains were shown to be relevant in the stabilization of phase separation,^{9,10} but their role in the magnetization steps is not clear, since it is expected that grain boundaries would act as a sort of "firewall" for the movement of the domain walls, stopping the avalanche process. Additionally, despite its in-

trinsic first-order character, the martensitic transformation is spread over a large range of the external parameter driving the transition, the magnetic field in the present case, in strong disagreement with the abrupt character of the transition.

The aim of this investigation is to address a basic question concerning this abrupt field-induced transition: why is this metamagnetic transition so sharp, and what is actually causing it? We report the occurrence of ultrasharp magnetization steps at low temperatures in a prototype phase-separated manganite, which are accompanied by discontinuities in the magnetic-field dependence of the specific heat. Concomitantly with these facts, we found that the field-induced transition is accompanied by a large increase in the temperature of the sample, by dozens of degrees. This feature suggests a mechanism in which the abrupt first-order transition in the whole sample is triggered by the released heat in a microscopic phase transformation. A low-temperature heat controlled magnetization avalanche was previously found in bulk disordered magnets¹¹ due to the heat released by the FM domain wall motion during the reversal of the remnant magnetization. Also, local heating induced by nonuniform current flow was proposed as the origin of the mesoscopic fluctuations between coexisting phases observed in $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.40}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$.¹² We propose that in phase-separated manganites the interplay between the growth of the FM phase induced by the magnetic field and the heat generated by this growth is the key to explain the avalanche process leading to an ultrasharp field-induced transition in these inhomogeneous strongly correlated systems.

The particular compound under study is a high quality polycrystalline sample of $\text{La}_{0.225}\text{Pr}_{0.40}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$, synthesized by the sol-gel technique. It belongs to the well-known family of compounds $\text{La}_{5/8-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$, whose tendency to form inhomogeneous structures in the range $0.3 \leq y \leq 0.4$ is extensively documented.¹³⁻¹⁸ Scanning electron micrographs revealed a homogeneous distribution of grain sizes, of the order of 2 μm . An identification of the magnetic phases

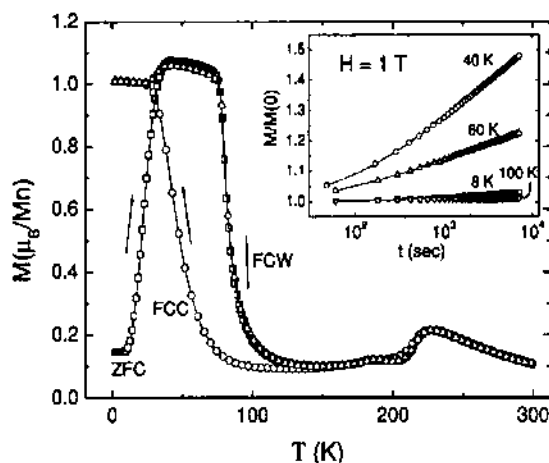


FIG. 1. Temperature dependence of the magnetization, measured with $H=1$ T with zero-field-cooling (ZFC), field-cooled-cooling (FCC), and field-cooled-warming (FCW) procedures. The inset shows the time evolution of the normalized magnetization after ZFC to $T=8, 40, 60$, and 100 K.

of the material can be made through the temperature dependence of the magnetization, $M(T)$. The results were obtained on an extraction magnetometer with a field $H=1$ T, and are shown in Fig. 1. As the temperature is lowered the sample changes from a paramagnetic to a charge-ordered antiferromagnetic state at $T_{CO}=220$ K. Just below, a small kink at 190 K is a signature of the onset of the formation of ferromagnetic clusters.¹⁸ A more robust ferromagnetic phase appears at $T_C=70$ K (90 K on warming), which coexists with the majority CO state in an inhomogeneous phase-separated state.¹³ In a temperature window extending from T_C down to a temperature $T_b \approx 20$ K the magnetization shows considerable relaxation effects, as shown in the inset of Fig. 1, signaling the growth of the FM phase against the CO background. The temperature T_b (which depends on the applied field) can be identified as a blocking temperature; relaxation below T_b is strongly reduced. Additionally, the magnetic state below T_b is highly dependent on the sample magnetic field and cooling history. If the sample is cooled without an applied field [zero-field cooling (ZFC)] the magnetization at 2 K shows a significant low value, which remains unchanged while warming until T_b , above which it shows a continuous increase and merges with the field-cooled-warming curve.

With the application of a large enough magnetic field the low-temperature (below ~ 5 K) zero-field-cooled state is transformed into a FM phase in an abrupt steplike metamagnetic transition. Figure 2(a) shows magnetization measurements as a function of applied field, $M(H)$, measured at $T=2.5$ K. At a certain critical field H_C the entire system changes to a nearly homogenous FM state, which remains stable even after the field is removed. The width of the transition, determined by repeating the measurements with lower field increments, is below 10 Oe. Figure 2(b) shows specific-heat data as a function of applied field $C(H)$ measured by the relaxation method at the same base temperature $T=2.5$ K. As can be readily noticed, a discontinuous transition occurs at approximately the same magnetic field, indicating that a true thermodynamic transition is taking place.

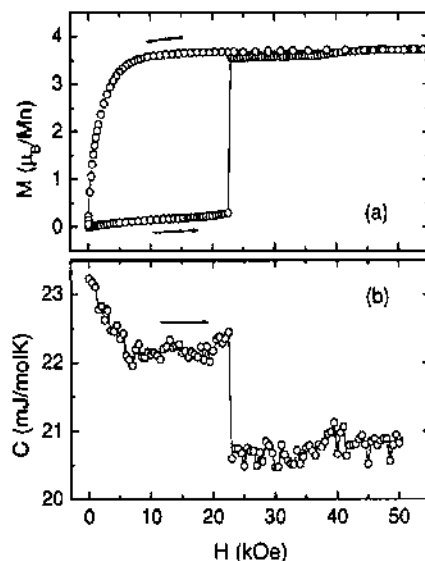


FIG. 2. (a) Field dependence of the magnetization and (b) specific heat, measured at $T=2.5$ K. Both measurements show an abrupt change at the same critical field $H_C \approx 2.2$ T.

Since the observed transition is first order, it is expected that the latent heat involved should affect the thermodynamic state of the sample, for instance, its temperature. In order to gain some insights on the magnitude of the effect the following experiment was performed: with the sample placed in a vacuum calorimeter with a weak thermal link to the temperature controlled surroundings (kept at 2.5 K), the sample's temperature was measured while the magnetic field was increased, with field increments identical to the data of Fig. 2. The obtained result, plotted in Fig. 3, shows the occurrence of a sudden and huge increase of the sample's temperature, greater than 25 K, at the same critical field of the magnetization jump. Since the relaxation time for temperature stabilization between the sample and the temperature controlled surroundings (of the order of several seconds) is much larger than the internal time constant between the sample and the

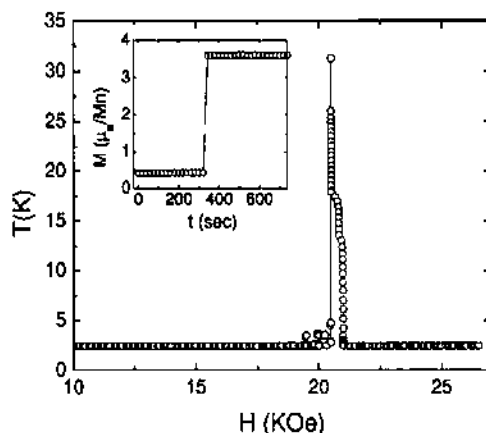


FIG. 3. Field dependence of the sample's temperature showing an abrupt warming from 2.5 to ~ 30 K at $H_C \approx 2.2$ T. The inset shows a spontaneous magnetization jump, measured with a fixed magnetic field.

sample holder (of the order of milliseconds), the temperature rise measured is intrinsic to the sample. The abrupt increase of the sample's temperature can be then doubtless ascribed to the heat generated when the non-FM fraction of the material is converted to the FM phase. The same experiment was repeated with samples of $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ with different Pr contents, as well as in samples of the series LaNdCaMnO . Whenever a magnetization jump occurs a sizable increase of the sample's temperature was observed. It is also worth mentioning that in the $M(H)$ and $C(H)$ data of Fig. 2 the sample's temperature is in fact not strictly constant; there is also a sudden temperature rise at the field of the step transition, followed by a quick relaxation to the base temperature of the system.

The process which starts with nearly the whole material in the non-FM phase at $T_0=2.5$ K and ends with a nearly homogeneous FM state at $T_f \approx 30$ K is conceptually related with the magnetocaloric (MC) effect.¹⁹ The MC effect consists basically in a temperature change ΔT induced by the application of a magnetic field, which, within the approximation of reversible process, is related with the entropy change ΔS generated by ordering the spin lattice. In our case, however, the approximation of reversible adiabatic process is not valid, due to the strong irreversible character of the field-induced transformation. Also, as the phase transition from the CO to the FM phases involves large changes in the magnetic, structural, and electronic properties, which are strongly correlated, the magnetic field affects all the degrees of freedom of the system. This fact makes inapplicable some of the usual basic equations employed in the description of the MC effect. A more realistic approach is to use the conservation of the internal energy during the fast conversion process (hypothesis of adiabaticity). Neglecting small changes of the sample volume, we can make the identity $u_{\text{CO}}(T_0) = u_{\text{FM}}(T_f, H)$, where u is the internal energy per volume unit. Replacing the whole (irreversible) process by an isothermal plus an isobaric one, we can write

$$u_{\text{CO}}(T_0) = u_{\text{FM}}(T_0, H) + \int_{T_0}^{T_f} c_p dT, \quad (1)$$

where c_p is the specific heat of the FM phase at constant pressure. This yields an estimate for the released heat at the field-induced transition given by $\delta q_{\text{rel}} = u_{\text{CO}}(T_0) - u_{\text{FM}}(T_0, H) \approx \int_{T_0}^{T_f} c_p dT = 48$ J/mol. This estimated value was obtained from specific-heat measurements as a function of temperature performed at zero magnetic field after the sample was transformed to the FM phase by application of a field of 9 T.

The magnetization and specific-heat results, shown in Fig. 2, are macroscopic signatures of a phenomenon which must be understood at a microscopic level. Below the temperature T_b the sample gets into a strongly blocked regime, in which the FM clusters cannot grow against the CO background (see inset of Fig. 1). After zero-field cooling, the sample reaches the blocked state with a small, time-independent, fraction f of FM phase, which can be thought as distributed in isolated regions or clusters surrounded by a CO matrix. The applica-

tion of an external magnetic field H weakens this frozen-in state, inducing the increase of each cluster of volume v_i in an amount δv_i , which can depend on v_i , T , H , and time. The released heat yielded by this particular process is $\delta Q_{\text{rel}} = q_{\text{rel}} \delta v_i$. Part of this energy is used to locally increase the temperature of the FM volume v_i , a process that can be considered as instantaneous, taking into account that the thermal conductivity of the FM phase is much greater than that of the CO phase. The remaining energy δQ_{CO} is evacuated through the surrounding CO region. This balance yields

$$q_{\text{rel}} \delta v_i = c_p v_i \delta T + \delta Q_{\text{CO}}. \quad (2)$$

Once a process involving a change of the local FM fraction happens, the further evolution of the system is determined by the interplay between the rates at which the system is generating heat and the rate at which the CO phase is releasing it. When the former is greater than the latter, a local temperature rise within the FM region is obtained. If this temperature reaches values beyond the blocking temperature corresponding to the applied field H the system becomes critical, in the sense that the adjacent CO regions, which in turn will increase their local temperature too, become highly unstable. These unstable CO regions are now easily transformed to the FM state, releasing heat, and so on, inducing an avalanchelike chain reaction. At the end, all regions which have ferromagnetism as its equilibrium state at $T=T_f$ and field H had been converted from CO to FM. The equilibrium fractions of the coexisting phases at that T and H values then determine the size of the avalanche process.

Following Eq. (2), we can make an estimation of the critical value of the volume change δv_i^{crit} which is needed to turn on the avalanche process. The first condition to be accomplished is that the temperature of the local FM region increases beyond the blocking temperature $T_b(H)$. Assuming that it occurs in a time scale τ and that in this scale the heat transferred to the CO region is negligible, we obtain

$$\delta v_i^{\text{crit}}/v_i = \frac{\int_{T_0}^{T_b} c_p dT}{q_{\text{rel}}}, \quad (3)$$

where $T_b(H) \approx 8$ K at $H_c = 2.2$ T was estimated from ZFC magnetization measurements. This calculation yields $\delta v_i^{\text{crit}}/v_i \approx 0.01$, i.e., almost 1% increase of the local FM volume is needed to initiate the abrupt transition. This condition must be accompanied by another one, related with the time τ in which the volume enlargement occurs. As mentioned above, this time has to be short enough to avoid the heat being released through the surrounding CO region, i.e., the condition $q_{\text{rel}} \delta v_i / \tau \gg a k \partial T / \partial z$ must hold, where a_i is the area of the cluster surface, k is the thermal conductivity of the CO phase, and z is a local spatial coordinate. A crude estimation of τ can be done assuming that, within the adjacent CO region, the temperature decays from $T_b(H)$ to T_0 in a length $\delta v_i^{1/3}$ and taking into account that typical low-temperature values for k could range between 0.1 and 1 W/(mK). These assumptions give, for instance, τ

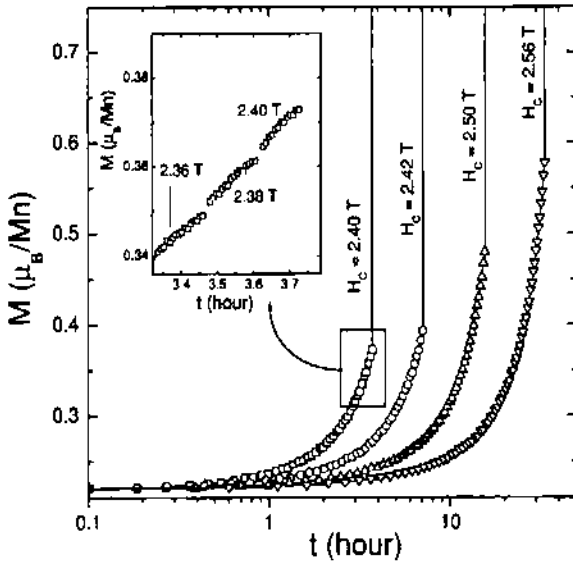


FIG. 4. Time dependence of the magnetization during a magnetic field sweep, for different waiting times between consecutive field increments: $t_w=7.5$ (squares), 15 (circles), 30 (up triangles), and 60 min (down triangles), at $T=2.5$ K. The inset shows an enlarged portion of the region just before the magnetization jump.

$\ll 10^{-11} - 10^{-12}$ s for clusters of volume $v_i=(50\text{ nm})^3$, and predict a critical rate $\delta v_i^{\text{crit}}/\tau \propto v_i^{1/3}$. Therefore, we estimate that thermal processes that happen within a narrow time window, involving a 1% increase of the local FM regions, are needed to initiate the abrupt field-induced transition, the critical rate scaling as the linear size of the FM cluster.

The occurrence of the step transition is then governed by the probability of such an event, once the magnetic field has yielded the crossover between the free energies of the coexisting phases. One way to modify the avalanche probability is allowing the system to relax before reaching the critical state. Allowing relaxation an increase of the FM fraction as a function of the elapsed time occurs, and consequently the value of the δv_i^{crit} needed to turn on the process should also increase. This would be reflected on the dependence with the elapsed time of the critical field H_c at which the jump occurs. To verify this hypothesis we have measured the time dependence of the magnetization during a field sweep, $M(H, t)$ at 2.5 K, starting with $H=1.9$ T and a waiting time t_w at fixed H before changing to the next field value. In Fig. 4 we show the M vs t curves obtained for different values of t_w , confirming the above presumption: for larger t_w the magnetization jump occurs at higher critical fields. As a remarkable result, we observed that in most cases the step transition occurs spontaneously within the time interval where the field was unchanged. This fact suggests unambiguously that the width of the step transition, beyond any experimental resolution, is strictly zero. The inset of Fig. 3 shows a spontaneous (as opposed to field-induced) magnetization jump, which happens at a fixed field and temperature values. The occurrence of spontaneous magnetization jumps in phase-separated manganites was also reported by another group.²⁰

The fact that the step transition can be reached spontaneously while the external parameters (H and T) are kept con-

stant indicates that the abrupt transition is truly connected with the probability of occurrence of certain microscopic process, which within the above described scenario is a particular enlargement of the FM phase. However, this process will initiate the avalanche only when the local increment of the FM phase is large and fast enough to yield the appropriate increase of the local temperature through a magnetocaloric effect. Figure 4 and its inset clearly show that not any enlargement process is able to trigger the step transition. The relaxation effects displayed by the system before the occurrence of the magnetization jump indicate that the system can in fact increase its FM phase fraction without initiating the avalanche, i.e., there are FM regions that start to become unblocked for field values just below the critical field, increasing their local volume by overcoming energy barriers. For instance, the curve for $t_w=60$ min (with $H_c=2.56$ T) shows a sizable increase of the FM fraction before the occurrence of the magnetization jump. From inspection of Fig. 4, it is likely that for larger values of t_w larger values of the FM fraction before the jump would be obtained. The waiting time t_w is a key parameter to determine the energy barrier values for which the system is blocked. Eventually, for an extremely large value of t_w the whole system would behave as unblocked and the $M(H)$ curve obtained in this hypothetical situation would display a continuous metamagnetic transition behavior, without jumps. Therefore, once the value of the minimal H_c corresponding to the fastest experiment is established, the limit temperature above which the step transition no longer occurs is determined by the blocking temperature corresponding to this field, $T_b(H_c)$. This suggests why the magnetization jump occurs only below a very specific temperature,⁵ above which the system overcomes the energy barriers without turning on the avalanche process.

In conclusion, we have presented evidence that the low-temperature abrupt field-induced transition occurring in phase-separated manganites is intimately related with the sudden increase of the sample temperature at the first-order transition point, a feature that is crucial for the understanding of the phenomenon. We proposed a simple model in which the close interplay between the local increase of the FM phase and the heat released in this microscopic transformation can turn on the avalanche leading to the observed step-like transition. Within this framework, the entity which is propagated is heat, not magnetic domain walls, so the roles of grain boundaries in ceramic samples or strains which exist between the coexisting phases are less relevant. The observation of spontaneous transitions gives additional support to that view, demonstrating that the step transition is not only the result of a crossover between macroscopic free energies induced by the magnetic field, but must be triggered by a microscopic mechanism that initiates the avalanche process. Additionally, we have established that a critical relative increment of a FM region or cluster is needed for the system to reach the "chain reaction" state, i.e., larger initial FM fractions require larger critical fields to *turn on* the process, a feature previously observed.⁵ Finally, it must be emphasized that the basic condition for the occurrence of the abrupt transition is that the system must reach the low-temperature

regime in a strongly blocked state. At temperatures just a few degrees higher the abrupt steplike transition no longer occurs, and it is replaced by a standard continuous metamagnetic transition.⁵ In summary, we propose that some microscopic mechanisms promote locally a FM volume increase,

which yield a local temperature rise, and trigger the observed avalanche process.

This work was partially supported by CAPES, CNPq, FAPESP, CONICET, and Fundación Antorchas.

- ¹M. B. Salamon and M. Jaime, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 583 (2001).
- ²E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- ³S. Hébert, V. Hardy, A. Maignan, R. Mahendiran, M. Hervieu, C. Martin, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **165**, 6 (2002).
- ⁴S. Hébert, A. Maignan, V. Hardy, C. Martin, M. Hervieu, and B. Raveau, *Solid State Commun.* **122**, 335 (2002).
- ⁵R. Mahendiran, A. Maignan, S. Hébert, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, J. F. Mitchell, and P. Schiffer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 286602 (2002).
- ⁶V. Hardy, S. Hébert, A. Maignan, C. Martin, M. Hervieu, and B. Raveau, *J. Magn. Magn. Mater.* **264**, 183 (2003).
- ⁷S. Hébert, A. Maignan, V. Hardy, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, R. Mahendiran, and P. Schiffer, *Eur. Phys. J. B* **29**, 419 (2002).
- ⁸E. Strykowski and N. Giordano, *Adv. Phys.* **26**, 487 (1977).
- ⁹V. Podzorov, B. G. Kim, V. Kiryukhin, M. E. Gershenson, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **64**, 140406 (2001).
- ¹⁰N. D. Mathur and P. B. Littlewood, *Solid State Commun.* **119**, 271 (2001).
- ¹¹M. Uehara, B. Barbara, B. Dieny, and P. C. E. Stamp, *Phys. Lett.* **114A**, 23 (1986).
- ¹²V. Podzorov, C. H. Chen, M. E. Gershenson, and S-W. Cheong, *Europhys. Lett.* **55**, 411 (2001).
- ¹³M. Uehara, S. Mori, C. H. Chen, and S-W. Cheong, *Nature (London)* **399**, 560 (1999).
- ¹⁴M. Uehara and S-W. Cheong, *Europhys. Lett.* **52**, 674 (2000).
- ¹⁵K. H. Kim, M. Uehara, C. Hess, P. A. Sharma, and S-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2961 (2000).
- ¹⁶A. M. Balagurov, V. Y. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov, V. L. Aksenov, N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Y. Gorbenko, and A. R. Kaul, *Eur. Phys. J. B* **19**, 215 (2001).
- ¹⁷V. Kiryukhin, B. G. Kim, V. Podzorov, S-W. Cheong, T. Y. Koo, J. P. Hill, I. Moon, and Y. H. Jeong, *Phys. Rev. B* **63**, 024420 (2001).
- ¹⁸P. Levy, F. Parisi, M. Quintero, L. Granja, J. Curiaie, J. Sacanell, G. Leyva, G. Polla, R. S. Freitas, and L. Ghivelder, *Phys. Rev. B* **65**, 140401 (2002).
- ¹⁹V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., *J. Appl. Phys.* **86**, 565 (1999); *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 44 (1999).
- ²⁰V. Hardy, A. Maignan, S. Hébert, C. Yaicle, C. Martin, M. Hervieu, M. R. Lees, G. Rowlands, D. M. Paul, and B. Raveau, *Phys. Rev. B* **68**, 220402 (2003).

Magnetization steps in phase separated $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

L. Granja, R.S. Freitas*, L. Ghivelder†, G. Polla, F. Parisi, P. Levy

*Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica
Avda. Gral Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.*

**Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense
C.P. 68528, Niterói, RJ 21945-970, Brazil.*

*†Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro
C.P. 68528, Rio de Janeiro, RJ 21945-970, Brazil.*

We report a low temperature magnetic study on the phase separated polycrystalline manganites $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.02 \leq y \leq 0.06$). Several abrupt and sizeable magnetization steps are observed in the $M(H)$ curves of all samples at 2 K, which are associated to avalanche-like growth of the ferromagnetic phase. This work contributes to confirm that this feature is inherent to phase separated manganites, and is not restricted to particular compounds or kinds of doping.

PACS numbers: 72.15.Gd, 75.60.-d, 71.30.+h

1. INTRODUCTION

Mixed valent manganates $\text{Ln}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ (where Ln is a lanthanide and D an alkaline earth ion) have been the subject of broad research. Coexistence of submicrometric ferromagnetic metallic (FM) regions and non-ferromagnetic insulator (NFI) ones, which in most of the cases are antiferromagnetic charge ordered (AF/CO) phases, is often found in these type of materials¹.

Very recently, a sharp metamagnetic-like transition was found² in the phase separated (PS) compound $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M being Ga, Mg, Co, Sn, Sc, Ni) and in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. The most surprising feature of this transition is the extremely narrow magnetic field interval in which it occurs, and the staircase structure displayed by the virgin magnetization curve.

Recently we showed that the Mn site doped $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LCFMO) compound has very interesting PS features³. In this work we studied magnetiza-

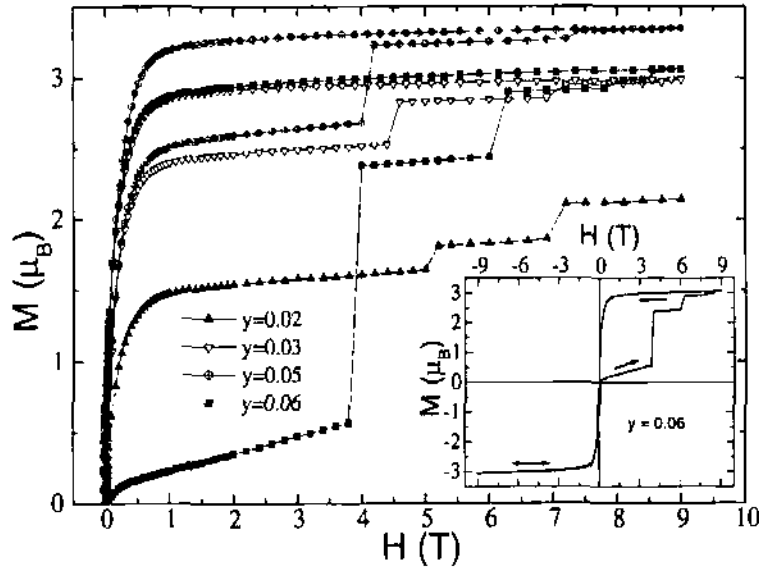


Fig. 1. M vs. H for $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.02 \leq y \leq 0.06$) at 2 K. Inset: the whole hysteresis loop is shown for $y = 0.06$.

tion (M) as a function of magnetic field (H) on this LCFMO compound ($0.02 \leq y \leq 0.06$) at temperatures (T) below 5 K (for a complete magnetic and transport characterisation see Ref.4). From a microscopic point of view, the inclusion of Fe in the Mn site $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ introduces disorder in the CO state and disrupts the double exchange interaction⁵. We report on the presence of such a staircase metamagnetic-like transition in the LCFMO compound which seems to indicate that this feature is directly related to the PS scenario at low temperatures. We describe the trend as a function of Fe doping, and explore the whole hysteresis loop.

2. EXPERIMENTAL

Polycrystalline samples of LCFMO were synthesized by the sol-gel technique, followed by thermal treatments at 1000 °C. Magnetization was measured using a PPMS Quantum Design magnetometer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows M vs. H measurements at 2 K after zero field cooling. Upon increasing H , and after the saturation of the initial FM fraction, a quite unusual staircase behaviour can be appreciated at $H > 3$ T. Each magnetization jump is very sharp, and is preceded by a plateau which is related to the magnetic saturation of the actual FM fraction.

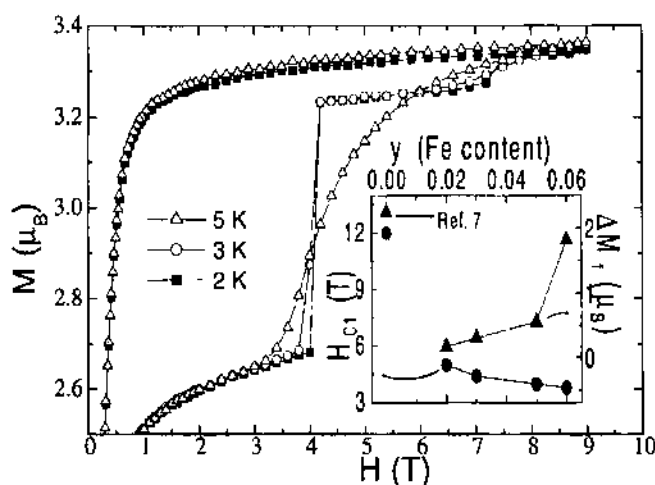


Fig. 2. M vs. H for $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ at $T \leq 5$ K. Inset: ΔM_1 and H_{c1} as a function of Fe content, at 2 K.

The sizeable jump in M obtained at the critical field H_{c1} is associated to the sudden growth of the FM fraction. Upon further increasing H , a second (and in some cases a third) step with similar abrupt features at $H_{c2} > H_{c1}$ is observed. Upon decreasing H from the highest H (9 T in all cases), an hysteretic behaviour is present. In Fig. 1 inset, it can be observed that only the virgin branch exhibits these steps, and the hysteresis loop disappears, preserving the maximum enlargement of the FM fraction yielded in the initial loop. This fact suggests that different PS metastable states are tuned after every jump. The observed M steps seem to depend strongly and monotonically on the actual Fe content: the magnetization increment ΔM_1 at the first step increases while H_{c1} decreases with increasing Fe content (see Inset Fig. 2).

Previously reported results in the undoped $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ compound⁶ show that 12 T are needed at 4.2 K to melt the AF/CO phase into FM. Very similar to the results reported here, the undoped compound was shown to exhibit two very sharp steps, reaching FM metastable states with reversible hysteresis loops. This would indicate that this anomalous low T behaviour, including magnetization steps, is not yielded by a Mn site doping effect². As shown in Inset Fig. 2, the main doping effect seems to be the strong decrease of H_{c1} and the increase of ΔM_1 . This can be readily interpreted as a loss of hardness of the NFI regions, due to the doping effect of Fe in the Mn site, which introduces disorder, thus weakening the charge ordered features of the undoped compound.

Also an abrupt T dependence of the staircase behaviour was observed. Figure 2 displays M vs. H measurements on $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ at three temperatures. Above 4 K, thermal energy produces the staircase behaviour to vanish, and the NFI to FM phase metamagnetic transformation develops smoothly between two

plateaus. However, the system still preserves the FM fraction obtained at the highest applied H , remaining in a new metastable state with coexistence of phases, after the first branch of the hysteresis loop.

It is often reported that the FM phase volume can be enlarged by applying H in all the T range below T_C , where the FM phase enlarges and develops softly, overcoming potentials barriers, at the expense of the NFI one³. However, as can be seen in Fig. 2, when the T is low enough, the FM phase growth can not be thermally assisted, and this growth process proceeds in a sudden way.

In the literature there are several and very different compounds that exhibit a staircase behaviour in the magnetization, associated either to the Barkhausen effect, martensitic transformations^{2,7}, resonant quantum tunneling of high spin molecules⁸ and quantum tunneling in some chemically disordered bulk ferromagnets⁹. We understand that, up to now, there are no clear proofs to determine if any of these known mechanisms is involved in this new phenomena in PS manganites.

4. CONCLUDING REMARKS

Summarizing, we reported the sizeable staircase behaviour of the magnetization below 5 K in PS $La_{0.5}Ca_{0.5}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ ($0.02 \leq y \leq 0.06$), and analyzed trends as a function of Fe doping, i.e. weakening of the non ferromagnetic regions. Some aspects of the obtained metastable state were discussed, in particular the reversible behavior depicted after the virgin branch, which makes this metastable FM fraction to behave as a conventional homogeneous soft ferromagnet. These features seem to be an usual phenomena at low temperature in some PS manganites.

We acknowledge support from Antorchas. P.L. is member of CIC - CONICET.

REFERENCES

1. E. Dagotto, T. Hotta and A. Moreo, *Phys. Rep.* **344**, 1, 1 (2001).
2. R. Mahendiran, A. Maigman, S. Hebert, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, J.F. Mitchell, and P. Schiffer, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 286602 (2002).
3. P. Levy, F. Parisi, L. Granja, E. Indelicato and G. Polla, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 13, 137001 (2002).
4. P. Levy et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **226**, 794 (2001).
5. S. B. Ogale, *Phys. Rev. B* **57**, 7841 (1998).
6. G. Xiao et al., *Phys. Rev. B* **54**, 6073 (1996).
7. E. Vives et al., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1694 (1994).
8. J. R. Friedman et al., *J. Appl. Phys.* **79** (8), 6031 (1996).
9. B. Barbara et al., *J. Appl. Phys.* **73** (10), 6703 (1993).