

Resumen de la tesis: “(001) and (110) $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ epitaxial ferromagnetic electrodes: a comparative study”

Los óxidos pueden mostrar una amplia variedad de propiedades electrónicas y magnéticas. Entre ellos, encontramos aislantes pero también superconductores de alta temperatura. Algunos óxidos son ferromagnéticos y otros son ferroeléctricos, y existen otros donde coexisten ferromagnetismo y ferroelectricidad (biferroicos). Éstos son algunos ejemplos notables que justifican el interés de la comunidad científica en la investigación de estos materiales. Utilizando estos óxidos y las técnicas necesarias para la litografía y el depósito de multicapas, se han diseñado y fabricado nuevos dispositivos. Sin embargo, las propiedades funcionales de estos dispositivos, así como también las de capas finas de estos óxidos, son altamente sensibles a algunos parámetros del crecimiento epitaxial: las distorsiones de la red cristalina, inhomogeneidades electrónicas, redistribución química. A fin de obtener dispositivos plenamente funcionales, es necesario un mayor conocimiento del efecto de estos parámetros en las propiedades de los óxidos utilizados.

La espintrónica es la nueva electrónica que saca provecho no sólo de la carga de los portadores sino también del espín de los mismos. Por poner un ejemplo, las uniones túnel magnéticas (MTJs) son dispositivos funcionales basados en dos capas ferromagnéticas metálicas, usadas como electrodos, separadas por una capa nanométrica aislante. Las manganitas, de fórmula general $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, donde la R es un ion trivalente de una tierra rara y A es un ion divalente alcalino, han sido consideradas como electrodos en MTJs. La física de estos materiales se basa en el efecto de la sustitución de iones trivalentes R^{3+} por una cantidad x de iones divalentes A^{2+} , de modo que la ocupación de las capas 3d de los iones Mn es una mezcla de (x) iones Mn^{4+} , con 3 electrones en la configuración $t_{2g}(3)eg(0)$, coexistiendo con (1-x) iones Mn^{3+} tipo Jahn-Teller, con 4 electrones en la configuración $t_{2g}(3)eg(1)$. Ajustando adecuadamente el valor de x de esta estructura, el ferromagnetismo y el carácter metálico pueden ser obtenidos gracias a la deslocalización de los electrones eg entre iones Mn^{3+} y Mn^{4+} . Por ejemplo, en las manganitas con iones La^{3+} , el carácter metálico y el ferromagnetismo coexisten al sustituir iones trivalentes de La^{3+} por divalentes tipo Sr^{2+} o Ca^{2+} en aproximadamente $x \sim 0.3$, siendo la temperatura de transición de orden ferromagnético a paramagnético (temperatura de Curie: T_C) de ~ 360 K y ~ 270 K, respectivamente. Usando estos electrodos de manganita en MTJs, se ha observado repetidamente que la

magnetoresistencia túnel (TMR) de estos dispositivos decae con la temperatura a un valor inferior al esperado si esta propiedad siguiera la T_C de los electrodos solos. Entre las explicaciones posibles de este efecto se han propuesto mecanismos como la estabilización de los electrones eg sobre los iones Mn^{3+} causada por la distorsión de Jahn-Teller y la redistribución catiónica localizada en las intercaras. Estos estudios también señalan el papel importante de la tensión inducida por la epitaxia, pero la relevancia real de las contribuciones química, electrónica y de tensión queda por determinar.

Analizando el problema en MTJs basadas en electrodos de manganita, observamos que en todos estos dispositivos sólo se emplean electrodos con orientación (001). Para entender y solucionar el problema de la baja funcionalidad de las MTJs en temperatura, presentamos en este trabajo el estudio de una orientación alternativa para el crecimiento de las capas y heteroestructuras: la orientación (110). Motivados por el previo análisis de la naturaleza de los planos (001) y (110), que en los materiales utilizados (tipo perovskita) sugieren la existencia de diferentes propiedades elásticas y electrónicas, nos hemos focalizado en comprender la influencia que estos parámetros tienen en las propiedades de las capas. Con este objetivo, hemos crecido capas de $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO) encima de sustratos de $SrTiO_3$ (STO), el cual es una perovskita aislante y cúbica, utilizando planos de crecimiento (001) y (110), y hemos comparado las propiedades de las capas (001) con las de las (110).

En esta tesis, demostramos que existen mecanismos de crecimiento diferentes en las capas (001) y en las (110), lo cual es clave para el posterior crecimiento de heteroestructuras. Logramos un control fino de las superficies (001) e identificamos los mecanismos de crecimiento que actúan en las capas (110). Hemos medido las propiedades magnéticas de las capas, observando valores de T_C y de magnetización de saturación mayor para las capas (110) que para las (001). A su vez, estudiamos la deformación estructural, siendo en las capas (001) y (110) muy distinta; nuestra hipótesis de que una respuesta elástica diferente para los planos (001) y (110) se ha visto confirmada, y, además, este diferente estrés epitaxial se ha correlacionado con las propiedades magnéticas de las capas (con diferentes valores de T_C y mostrando distinta anisotropía magnética). Hemos observado que la tensión de la red cristalina inducida por el sustrato no puede explicar completamente las propiedades diferentes de estas capas (001) y (110), así que hemos investigado otras posibles causas. La separación de fases electrónicas ocurre en capas (001), y confirmamos este efecto a su vez que la

existencia de una redistribución catiónica. Por otra parte, mostramos pruebas concluyentes de la homogeneidad electrónica y química, además del magnetismo robusto, de las capas (110).

Buscando la futura aplicabilidad de estos electrodos de manganita, son menester la comprensión y el control de las propiedades magnéticas y de transporte. A fin de conocer estas características, hemos identificado la causa principal de la anisotropía magnética de las capas (001) y (110), observando la conexión entre las mismas y las propiedades elásticas de los planos (001) y (110). También hemos demostrado la influencia de la anisotropía magnética en los diferentes fenómenos de transporte de las capas según el plano de crecimiento. La magnetoresistencia de las capas ha sido estudiada en función de la posición angular del campo magnético aplicado, que es la llamada magnetoresistencia anisótropa (AMR). Hemos encontrado que la AMR, medida dentro de los planos (001) y (110) de las capas (001) y (110), respectivamente, depende de la dirección cristalográfica de la corriente eléctrica. Explicamos estos efectos de las capas (001) y (110), con un cambio en el signo y en la amplitud de la AMR, como producto del diferente acomodamiento orbital dentro de estos planos.

Con el objetivo de aplicar estos electrodos (001) y (110) LCMO en MTJs, hemos preparado bicapas con electrodos de LCMO cubiertos por capas ultrafinas de STO. Primero, para optimizar la heteroestructura, hemos usado la microscopía de fuerzas atómicas en modo de conducción para comprobar la calidad de las barreras aislantes, de manera que la funcionalidad de la base sobre la cual construimos las MTJs quede funcionalmente asegurada. Por otra parte, y queriendo investigar los electrodos (001) y (110) y su interacción con la capa aislante de STO en las bicapas de STO/LCMO, hemos estudiado las propiedades magnéticas y la separación de fases electrónicas que pueda ocurrir en los electrodos de LCMO cubiertos o no de la capa de STO y según las diferentes orientaciones. Obtenemos pruebas del incremento de la separación de fases electrónicas en los electrodos (001) cubiertos por el STO. Por otra parte, los electrodos (110) cubiertos por la capa aislante de STO presentan una fase electrónica homogénea, además de propiedades magnéticas equivalentes a las de los electrodos (110) no cubiertos. Analizamos los posibles mecanismos que pudieran originar estos efectos, prestando atención a la diferente polaridad que existe entre las capas de STO y los electrodos de LCMO debido a la diferente orientación de la intercaras, siendo en un caso (001) y en otro caso (110).

La estrategia basada en el estudio comparativo de los electrodos y las bicapas de LCMO y STO/LCMO con orientación (001) y (110) nos permite investigar una amplia variedad de fenómenos físicos relacionados con el crecimiento epitaxial de las capas, la deformación estructural, las propiedades magnéticas y electrónicas, o las segregaciones químicas. La utilidad de este acercamiento basado en el cambio de orientación de las capas ha quedado confirmada, y puede ser considerada como una manera factible y sencilla de estudiar las propiedades de heteroestructuras basadas en óxidos.

Summary of the thesis: “(001) and (110) $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ epitaxial ferromagnetic electrodes: a comparative study”

Oxides can display a wide variety of electronic and magnetic properties. Among them, we can find insulators but also superconductors of high transition temperature. Some oxides are ferromagnets and some ferroelectrics, and even the coexistence of both ferromagnetism and ferroelectricity is found in a few of them (biferroics). These are noteworthy examples that account for the interest of the research community in these materials. Making use of these newly appearing oxides and of the techniques required to multilayer deposition and lithography, new devices have been designed and fabricated. Nevertheless, the functional properties of these devices, as well as those of the bare oxide films, appear to be highly sensitive to some effects of the epitaxial growth, which include crystal lattice distortions, electronic inhomogeneities or chemical redistribution. A deeper knowledge in this field is thus necessary to obtain fully functional oxide devices.

Spintronics is the new electronics which exploits not only the charge but also the spin character of the carriers in these oxides. As an example, magnetic tunnel junctions (MTJs) are functional devices based on two ferromagnetic metallic electrodes separated by a thin insulating layer. The manganese perovskites $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, where R is a trivalent rare earth ion and A is a divalent alkaline earth, have been considered as electrodes in MTJs. The physics of these materials is based on the effect of the x doping with A^{2+} ions on the 3d levels of Mn ions, causing the appearance of (x) Mn^{4+} ions, with 3 electrons in $t_{2g}(3)e_g(0)$ configuration, coexisting with (1-x) Mn^{3+} Jahn-Teller ions, with 4 electrons into $t_{2g}(3)e_g(1)$ configuration. Tuning the x doping in this structure, ferromagnetism and metallicity can be obtained due to the itinerancy of the e_g electrons among Mn^{3+} and Mn^{4+} sites. For instance, in the La^{3+} manganites the metallicity and ferromagnetism is found in the Sr^{2+} or Ca^{2+} substituted series at doping levels of $x \sim 0.3$, being the ferromagnetic to paramagnetic order transition temperature (Curie temperature: T_C) of ~ 360 K and ~ 270 K, respectively. Using these manganite electrodes in MTJs, it is repetitively observed that the tunnel magnetoresistance (TMR) of these devices drops at lower temperature than the T_C of bare manganite electrodes. Among the possible explanations to these depleted properties, it has been suggested the stabilization of the e_g electron in the Mn^{3+} ion caused by the Jahn-Teller distortion, promoting a cationic redistribution localized at the interfaces. These studies also address

an important role to the strain induced by the epitaxy, but the actual relevance of the chemical, electronic and strain effects remains undisclosed.

Analyzing the problem on MTJs based on manganite electrodes, we notice that in all these devices only cubic (001) lattice orientation is used for the heteroepitaxial growth. Aiming to understand and solve the problem of MTJs functionality, we present in this work the study of alternative film growth orientation: (110). We were motivated by a previous analysis of the nature of (001) and (110) planes that suggested differences in their elastic properties and in the polarity of these planes that may influence in film properties. With this objective, we have grown $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) films onto SrTiO_3 (STO) substrate, which is a cubic insulating perovskite, having two different orientations: (001) and (110), and we have compared the corresponding film properties.

In this thesis, we prove the existence of different growth mechanisms in (001) films compared to those of (110) ones, which is a key for further heterostructural growth. We achieve a fine control of (001) surfaces and identify the growth mechanisms acting in (110) ones. We have measured film magnetic properties, and remarkably higher T_C and saturation magnetization have been obtained for (110) than for (001) ones. Thus, taking care of the observed different structural deformation of (001) and (110) films, the hypothesis of different elastic response for (001) and (110) planes is proved and it has been correlated with the film magnetic properties (T_C and magnetic anisotropy). We have found that the substrate-induced lattice strain can not fully explain the different properties of these (001) and (110) films, and thus we have investigated other possible origins that could cause these dissimilar results. Added to the known electronic phase separation occurring in (001) films, we also show the development of a cationic redistribution. In contrast, conclusive evidences of the electronic and chemical homogeneity and robust magnetism of (110) films are obtained.

For the future exploitation of these manganite electrodes, the understanding and control of the magnetic and transport properties are necessary. With this objective, we have identified the main driving force of the magnetic anisotropy of (001) and (110) films, finding it to be connected to the elastic properties of the (001) and (110) planes. We have also demonstrated the influence of the in-plane magnetic anisotropy into the transport phenomena of (001) and (110) films, which plays a relevant role in the uniaxial (110) ones. The in-plane magnetoresistance has been studied as a function of the angular position of the applied magnetic field (strong enough to saturate the magnetization), so-called anisotropic magnetoresistance (AMR). We have found that

the AMR, measured for the (001) and (110) films within the (001) and (110) planes, depends on the crystallographic direction of current flow. We argue that, comparing (001) and (110) films, the AMR sign and amplitude change due to the orbital arrangement within these planes.

With the objective of applying these (001) and (110) LCMO electrodes into MTJs, we have prepared bilayers with LCMO electrodes and nanometric STO layers on top. First, in order to optimize the complex process of performance of MTJs, we have used the conducting atomic force microscopy to test the quality of the insulating barriers which is a big step into the performance of fully functional MTJs. On the other hand, and wanting to investigate the newly created (001) and (110) STO layer/LCMO electrode interfaces, we have studied the effect of the STO layer on the magnetic properties and electronic phase separation occurring at the LCMO electrodes. The obtained experimental evidences signal the increase of electronic phase separation in (001) capped LCMO electrodes compared to uncapped (001) ones. Contrasting with these results, (110) capped and uncapped LCMO electrodes present a steady magnetic and electronic state. We analyze the possible mechanisms that can originate these effects, taking into consideration the different polarity appearing among insulating STO layers and LCMO electrodes depending on the interface orientation.

This strategy based on the comparative study of (001) and (110) manganite films and bilayers allows us to dig into a wide variety of physical phenomena related to the film growth, the structural deformation, the magnetic and electronic properties, or the chemical segregations. The usefulness of this approach based on the change of film orientation has been proved, and it can be considered as a possible way to tune the properties of other oxide heterostructures.