



Doctoral Thesis

Growth and characterization of thin manganite films and in-situ analysis of the laser induced plasma

Author(s):

Canulescu, Stela

Publication Date:

2008

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005663541> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 17636

**GROWTH AND CHARACTERIZATION
OF THIN MANGANITE FILMS
AND IN- SITU ANALYSIS
OF THE LASER INDUCED PLASMA**

A dissertation submitted to the

ETH ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

presented by

Stela Canulescu

Dipl. Phys. Ing., University of Bucharest

born on 02.04.1979

citizen of Romania

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, *examiner*

Prof. Dr. D. Günther, *co- examiner*

PD Dr. T. Lippert, *co- examiner*

2008

Abstract

It has been shown that Pulsed Laser Ablation is a suitable technique for the deposition of thin films with a complex stoichiometry. This thesis comprises investigations of the ablation phenomena which are concerned with the plume expansion/dynamics, as well as studies about the film growth. In particular, Pulsed Reactive Crossed Beam Laser Ablation (PRCLA) has been selected for film deposition due to several advantages, such as an overall deposition pressure lower compared to classical PLD and the possibility to grow films without oxygen deficiencies.

The perovskite-type compounds, e.g. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, were selected for these studies, because they exhibit a spectacular increase of the bulk resistivity by several orders of magnitude in the presence of a magnetic field. This effect has been named colossal magnetoresistance. A possible integration of those materials in device applications based on the sensitivity to magnetic fields represents one of the major tasks for industrial applications, such as magnetic recording. The main goal for future applications is to obtain high magnetoresistance (MR) values at temperatures as close as possible to room temperature. The purpose of this study is to establish the optimum deposition conditions, i.e. substrate materials, target to substrate distance and post annealing steps, for the growth of the manganite materials. A good epitaxial quality of the films allows us to study the influence of the crystallinity on the transport properties of the films compared to the bulk material. The film microstructure and the strain induced at the substrate–film interface are important factors that influence the crystallinity of the manganite compounds, film composition, and the electrical properties.

The presence of oxygen vacancies in the manganites affects dramatically the transport properties of the materials, e.g. the magnetoresistance ratio. Heavy annealing of the manganite films leads to an increase of the oxygen content and of the Mn^{4+} species in the perovskite structure. As a consequence, the bulk resistivity decreases and the magnetoresistance ratio increases. Different annealing treatments have shown that desired electrical properties, i.e. conductivity and magnetoresistance, are obtained after heavy annealing in O_2 .

A more complex perovskite compound, i.e. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, has also been investigated. In this material some of the Mn ions (Jahn- Teller ions) are substituted by Fe ions (non Jahn- Teller ions), which can be used to probe the importance of the double exchange interaction (electron hopping in the Mn^{3+} - O^{2-} - Mn^{4+} network) for magnetoresistance.

The structural analysis reveal that Fe substitution in the Mn site does not change the structure significantly, but the exchange of the Mn^{3+} by Fe^{3+} results in a loss of the magnetoresistance properties, which confirms the importance of the DE mechanism.

The composition of the plume generated by laser ablation from a $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ manganite target was studied for different irradiation wavelengths, i.e. 193 nm, 266 nm and 308 nm. A correlation of the plume dynamics and composition with the resulting properties of the grown films would allow to tune the film properties for an envisioned application.

A quadrupole mass spectrometer was employed as main analytical tool to study the ablation plume. The kinetic energy of the positive/negative ions and neutral species in the plume was measured using an electrostatic deflection energy analyzer, while the mass distribution of the species was analyzed with a quadrupole mass filter.

The data indicate that the ionic yield increases with increasing photon energy. In vacuum, the oxygen species possess higher kinetic energies compared to the other plume species, suggesting that the oxygen deficiencies in these films would be due to re-sputtering of the growing films by the high kinetic energy species.

A comparison between vacuum and PRCLA conditions (8×10^{-2} Pa O_2 and 200 kPa N_2O ($\tau = 400 \mu\text{s}$)) reveals that the ablation plume and composition change drastically in the presence of the gas pulse. The N_2O gas pulse, synchronized with the laser, leads to the creation of a large amount of reactive atomic oxygen species, diatomic species, and to a decrease of the kinetic energy of the ablated species. The increase in the plume reactivity, i.e. concentration of atomic oxygen, is desired when manganite thin films are grown, in order to incorporate the necessary amount of oxygen into the film. The kinetic energy of the particles from the plume, which can also be controlled by the irradiation wavelength and background pressure, is important for the epitaxial growth of the film (together with the substrate temperature).

A large amount of negative ions is also created by the ablation process during PRCLA. They may play an important role in the plume dynamics and composition, and may also influence considerably the properties of the films. The formation mechanism of negative species and their role in the growth of the oxides remains an open question at the moment. Complementary spectroscopic methods, such as plume imaging and emission spectroscopy have been applied to analyze whether the observed Ca deficiencies in $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ can be associated with a large angular spread of the light species within the plume. A similar compound containing an even lighter element, (LiMn_2O_4), was chosen to study possible different temporal and spatial dynamics of the different species. The data reveal that the lithium species have a very large angular distribution. This would imply that all

films containing Li as light element grown by PLD are deficient in the light element. The analysis reveal therefore that the large angular distribution of the light elements in the plume is indeed reflected in the film composition.

Using the same alternative spectroscopic methods, e.g. plume imaging and emission spectroscopy, a study regarding the dynamics of the plume induced by fs and ns ablation of a $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ target was also performed because in films grown by fs irradiation Ca but also Co deficiencies were observed. The comparison of the plume for ablation with the two different pulse lengths reveals a different expansion in vacuum for fs and ns ablation. The Co I species reveal higher kinetic energies, even faster than the ions, in the case of fs irradiation, while for ns- irradiation all species exhibit similar velocities. Additionally, a more ellipsoidal shape of the plume was observed for fs ablation, while ns ablation results in a more spherical shape.

In the presence of a background gas pronounced changes were detected for fs and ns irradiation. All species revealed lower kinetic energies, and the plume appears less ellipsoidal in shape for fs irradiation. Additionally, an even stronger deceleration of the plume created by fs irradiation is detected (even slower than the species for ns irradiation), and the Co species reveal in background gas the same velocities and distribution as the other species.

Résumé

Il a été montré que l'ablation laser pulsé est une technique convenant à la déposition des couches minces ayant une stoechiométrie complexe. Cette thèse étudie les phénomènes d'ablation, comme l'expansion et la dynamique de la plume, ainsi que des mesures concernant l'optimization des conditions de dépôts des couches minces.

En particulier, la technique de "Pulsed Reactive Crossed Beam Laser Ablation (PRCLA)" a été choisie pour le dépôt de couches minces pour plusieurs raisons: i) pression de dépôt inférieure comparé à PLD classique et ii) la possibilité de déposer des films avec un contenu d'oxygène plus élevé.

Parmi les matériaux perovskite, les manganites du type $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, ont été sélectionnés parce qu'ils indiquent une immense variation de résistance d'un conducteur induite par un champ magnétique externe. C'est cet effet que l'on appelle "magnétorésistance colossale". Les applications de ces matériaux sont intéressantes dans le développement de nouvelles technologies, telles que les mémoires magnétiques.

Le principal objectif est d'obtenir de la magnétorésistance (MR) à une température proche de la température ambiante.

Plusieurs séries de dépôts ont été réalisées par ablation pulsée pour optimiser les conditions de croissance de couches minces du $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$. Nous avons varié les paramètres les plus importants, qui sont les substrats, la distance cible- substrat et les traitements de recuit subsequents. Il est important d'évaluer l'influence de la cristallinité sur les propriétés de transport des couches comparé à la cible céramique.

Nous avons observé que la microstructure du film et le stress résiduel sont des facteurs importants qui influencent la cristallinité, la composition, et les propriétés électriques des films.

Les études indiquent que l'oxygène est important pour les propriétés de transport du manganites et la magnétorésistance (MR). Un recuit prolongé augmente le contenu d'oxygène et les ions Mn^{4+} . En conséquence, la résistivité de la couche diminue et la magnétorésistance augmente. Les meilleures propriétés électriques des films sont obtenues après des recuits prolongés dans O_2 .

Après avoir établi les conditions de croissance pour des couches minces de $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$, nous avons étudié l'influence de l'incorporation du Fe dans le matériau. Dans ce matériau, certains ions Mn (Jahn-Teller ions) sont remplacés par les ions Fe (non Jahn-Teller Ions), pour étudier l'effet de la double échange (DE) sur la MR.

Les analyses par diffraction des rayons X révèlent que la substitution du Mn par le Fe ne change pas la structure du matériau de manière significative, mais l'échange du Mn^{3+} par le Fe^{3+} diminue la MR, ce qui confirme l'importance du mécanisme DE.

La composition de la plume d'ablation obtenue par irradiation d'une cible de manganite $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ a été étudiée pour différentes longueurs d'onde, soit 193 nm, 266 nm et 308 nm. L'étude de l'expansion de la plume d'ablation est nécessaire pour maîtriser les propriétés des couches minces.

Un spectromètre de masse quadripôle a été utilisé pour l'étude de la plume d'ablation. L'énergie cinétique des ions positifs/négatifs et des espèces neutres a été mesurée avec un analyseur d'énergie électrostatique, et la distribution des espèces avec le spectromètre de masse.

Les résultats indiquent que le rendement d'émission des ions augmente avec l'énergie des photons. Dans le vide, l'oxygène possède une énergie cinétique plus élevée comparé aux autres espèces présents dans la plume. Cela suggère que le manque d'oxygène dans ces films serait due au procès de pulvérisation au bombardement du substrat par des espèces ayant de hautes énergies cinétiques.

Une comparaison entre le vide et PRCLA (8×10^{-2} Pa O_2 et 200 kPa N_2O ($\tau = 400 \mu\text{s}$)) révèle que la plume d'ablation et la composition change en présence de gaz. Les collisions entre les éléments éjectés et l'oxygène provenant de la gas de N_2O , synchronisé avec le laser, permette de former d'une grande quantité d'oxygène atomique et espèces di-atomiques, et réduit l'énergie cinétique des espèces ablatés. L'augmentation de la réactivité de la plume est souhaitée pour incorporer une quantité suffisante d'oxygène dans le film. L'énergie cinétique des particules ablatés, qui peut être contrôlée par la longueur d'onde d'irradiation et le gas résiduel, est importante pour la croissance épitaxiale des couches minces.

Une grande quantité d'ions négatifs sont observées dans le procès d'ablation en présence de l'impulsion de gaz pulsé (PRCLA). Ces espèces peuvent être importants pour la dynamique et la composition de la plume d'ablation, et peut aussi influencer considérablement les propriétés des couches minces. Le mécanisme de formation des ions négatifs et leur rôle dans la croissance des manganites restera une question ouverte pour l'instant.

Enfin, des méthodes spectroscopiques complémentaires, tels que l'imagerie de la plume et la spectroscopie d'émission, ont été appliqués pour déterminer si les carences en Ca observées dans l'ablation du $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ peuvent être associés avec une grande distribution angulaire des espèces ablatées dans la plume. Nous avons choisi un matériel qui contient un élément léger (Li dans LiMn_2O_4) pour étudier la dynamique spatiale et

temporelle des espèces ablatées. Les résultats révèlent que les espèces contenant lithium ont une plus large distribution angulaire comparé aux autres espèces de la plume. Cela impliquerait que tous les films contenant du Li comme élément léger sont déficitaires en lithium. Cela montre que la large distribution angulaire d'un élément léger dans la plume est reflétée dans la composition des couches minces.

Les mêmes méthodes spectroscopiques, comme l'imagerie de la plume et la spectroscopie d'émission, ont été utilisées pour étudier l'émission de la plume induite par impulsion de durée fs et d'une ablation de durée ns d'une cible de $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$. Les études précédentes pour synthétiser des films en ablation fs de $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ ont montré des carences en Ca et Co.

Dans le vide, une comparaison entre les plumes d'ablation de fs et de ns révèle une expansion différente. En cas d'irradiation de fs, les Co neutres (Co I) révèlent une énergie cinétique plus élevée que les Co ions, pendant que pour l'irradiation de ns toutes les espèces présentent des vitesses similaires. Une forme ellipsoïdale de la plume a été observée pour l'ablation de fs, pendant que pour l'ablation de ns la plume est de forme sphérique.

L'expansion des plumes de fs et ns est différente en présence d'un gaz. L'énergie cinétique des espèces diminue et la plume apparaît moins ellipsoïdale pour l'irradiation de fs. Une décélération plus forte est détectée dans le régime fs (même plus lent que dans le régime ns), et les Co espèces évaluent les mêmes vitesses comme pour les autres espèces de la plume.