

**Películas delgadas epitaxiales de  
 $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  obtenidas mediante PLD:  
Relación entre microestructura y propiedades de  
transporte electrónico a alta temperatura.**

Memoria presentada por  
**Cecilia Solís Díaz**  
para optar al grado de Doctora  
en el programa de Ciencia de Materiales  
de la Universidad Autónoma de Barcelona.

Director: Dr. José Santiso López

Bellaterra (Barcelona), Junio de 2007

El Dr. Santiso López, científico titular del grupo de Crecimiento Cristalino del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC), en calidad de director de tesis.

El Dr. Rodríguez Viejo, profesor titular del Departamento de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, en calidad de tutor de tesis.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado *“Películas epitaxiales de  $Sr_4Fe_6O_{13}$  obtenidas mediante PLD: relación entre microestructura y propiedades de transporte electrónico a alta temperatura”* ha sido llevado a cabo en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona por Cecilia Solís Díaz y constituye su memoria de tesis doctoral.

Dr. Javier Rodríguez Viejo  
Profesor Titular Dpto. Física

Dr. José Santiso López  
Científico Titular, ICMAB/CSIC

*A mis padres*

*“Dejamos de temer aquello  
que se ha aprendido a entender”*

*Marie Skłodowska-Curie*

*“Claro que lo entiendo.  
Incluso un niño de cuatro años podría entenderlo.  
¡Que me traigan un niño de cuatro años!”*

*Groucho Marx*

# Agradecimientos

A estas alturas todo el mundo es consciente de que una tesis es más un trabajo en equipo que individual, por lo que me gustaría, en estas líneas, hacer un reconocimiento, y más sincero agradecimiento, al resto de personas que han hecho posible esta tesis, tanto a aquellas que han contribuido en la parte científica como en la moral. Sus aportaciones han sido fundamentales para que esto empezase y para que no se abandonase, y para que en el camino una no perdiera la sonrisa.

Me gustaría comenzar por mi director, el Dr. José Santiso, que a parte de ser un excelente científico, nunca tiene una mala palabra. Me gustaría aprovechar para agradecerle sinceramente toda la dedicación mostrada, las discusiones y enseñanzas, ya que posiblemente no lo he sabido hacer, como se merece, en todo este tiempo.

Al Prof. Albert Figueras, por su entrañable y carismática labor como jefe del grupo.

Por su influencia científica y personal, con un cariño especial, a mi jefecillo, el Dr. José Ángel Pardo, con el que siempre es un placer y una aventura hablar de ciencia y de quien, cual pequeño saltamontes, aun me queda mucho por aprender. También a la Dra. Gemma Garcia, la líder, que es la eficacia personificada y siempre está ahí para echarme una mano; además, aunque quiera hacernos creer que es borde le sale mal, y no puede esconder que es un pedazo de pan.

No puede faltar aquí Mónica, que más que ayudarme me ha rescatado, soportado y acompañado (cada cosa en su momento) y que por muy cabezona que me pusiera siempre ha estado a mi lado. Creo que sin duda es su aportación básica para que todo este camino haya sido un verdadero placer, así que gracias por todo y perdón por muchas cosas. Aprovecho para seguir por los compañeros de despacho: el entrañable Guillaume (que tiene una niña taaan mona...) y con el que he compartido laboratorio y

angustias PLDeras; Carmencita, que llegó para devolverme una sonrisa que se me había perdido por algún rincón y a la que echo mucho de menos; Juanjo, que es un crack y lo queremos aunque sea fan de David Hasselhoff; a Ernest, el hombre electrónico... También a las nuevas incorporaciones, Carolina, Natalia y Manuel, y a muchos que ya son doctores y se fueron: Isaac, Silvia, Eva.... A la Dra. Eniko que completa el grupo de ablación láser. Agradecer a otros que aun no siendo del grupo, científicamente hablando, lo son de comparsa: a nuestra mascotilla Montse que siempre logra arrancarnos un sonrisón, y a nuestra estrella Miguel, que brilla con luz propia e ilumina gran parte de este trabajo.

En general ha sido un verdadero placer compartir tiempo, risas y penas con un montón de gente que me he encontrado por aquí: Davicín, que aunque sus chistes son muy malos se le coge cariño, a Neus a la que descubrimos tarde pero a tiempo, a Emi, nuestra reina mora; a Lliber y Aitor, que serán compañeros de promoción; a Sandra, Eduardo, Corina, José Manuel, Jordi, Belén, Gerard, Montse, Carmelo, Félix, Anna, Ariadna, Pau, Sasi, Mariona, Bernat, Adrián, Ana, Niko, Franco... todos me han ayudado en algún momento, de alguna que otra manera, y con muchos he compartido alguna que otra hora de diversión y deporte. Agradecerle de manera muy especial a Roberto, que es un sol y le ha tocado la peor parte (soportarme en el desquicie final), por entender que me pase días recogiendo lluvia en caracolas.

También a Tonia, por su gran labor en la biblioteca, tan desagradecidamente obviada casi siempre; a mi hombre de la bata blanca, Javier Rubio, y a Nacho y Marc, que de tantos líos informáticos me han salvado; a la gente de administración y de mantenimiento, y en general a todo el personal del ICMAB; con todos he compartido cuatro años inolvidables.

Durante el desarrollo de esta tesis se han llevado a cabo colaboraciones científicas muy fructuosas. Esto ha sido posible gracias a la Dra. Marta Rossel y al Prof. G. Van Tendeloo, del EMAT, que han desarrollado toda la parte de TEM de esta memoria. En general a todas las personas que forman el EMAT, que me hicieron sentir como en casa. También al Prof. Harry L. Tuller y todos los compañeros del MIT, de los que aprendí muchos truquillos de laboratorio. Al Dr. Torrellas, con el que se realizaron las medidas en el sincrotrón, y a la Dra. Imma Peral por la discusión de resultados. Al Dr. Florencio Sánchez por su donación de la película de SRO.

No olvidarme de la gente de la facultad, a Manu que no le importó que fuera de Noreña, a Marquinos que ahora lo tengo aquí cerquina viviendo, a Elena, a Vladi, a Dani... Fueron muy buenos años. Gracias.

Por último me gustaría agradecer todo el apoyo y la fuerza que transmite mi familia, que es la mejor que se pueda tener y que si van en último lugar es porque ellos saben que son los primeros, independientemente de donde estén situados en esta lista. Gracias por enseñarme a querer y a luchar ante las adversidades sin tirar la toalla, gracias por mostrarme que juntos y con una sonrisa todo es mucho más fácil de llevar, gracias por esperarme siempre con los brazos abiertos... Y el más sincero y fuerte de los abrazos a mis padres, gracias a ellos soy todo lo que soy y lo que aun me queda por ser.

## Abstract

In the last decades there has been an important activity in the research for new materials exhibiting high mixed oxygen-ion and electronic conductivities (MIEC) for electrochemical applications, such as for cathodes in solid oxide fuel cells, oxygen gas permeation membranes, and oxygen gas sensing. In order to lower the working temperature of such devices the thickness of the different components, such as electrolytes and electrodes, has been progressively reduced to a submicrometric scale to the point where classical thin film deposition techniques are required. On the other hand, recent studies have demonstrated that ionic conductivity can be enhanced in nanostructured materials by inducing strain or by introducing interfaces that can cause the redistribution of ions in the space-charged regions. Besides, the search for new perovskite-related MIEC materials has targeted complex oxides in the Sr-Fe-O system. In particular the intergrowth compound  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  has shown relevant ionic conductivity and enhanced stability. The objective of this work consists in preparing high quality epitaxial films of MIEC  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  that can be used in electrochemical devices. Since the transport properties of this layered compound are highly anisotropic, the measurements performed on epitaxial films provide a unique approach to study the intrinsic transport properties. In this work we present the results in the characterization of the high temperature conductivity of strained epitaxial  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  films.

The epitaxial films have been prepared by pulsed laser deposition (PLD) technique. Different lattice strains have been obtained by varying the substrate mismatch or the thickness of the layers from a few nanometer to hundreds of nanometers. It has been shown that the total conductivity of MIEC films seems to increase by reducing its thickness. The influence of the lattice strain, combined with the presence of a peculiar modulated structure of the material, will be discussed in detail. On the other hand, measuring the conductivity along both directions, the conductivity anisotropy has been demonstrated.

# Contenido

<b>Objetivos principales y organización de la tesis.....</b>	<b>xvii</b>
<b>Capítulo 1 Películas delgadas y conductores mixtos .....</b>	<b>1</b>
1.1 Películas delgadas y su deposición mediante láser pulsado .....	1
1.1.1 Películas delgadas.....	1
1.1.2 La técnica de deposición por láser pulsado .....	3
1.1.3 Peculiaridades del crecimiento de capas delgadas mediante PLD .	6
1.2 Introducción a los conductores mixtos (MIEC) y los semiconductores...	7
1.2.1 Mecanismos de transporte electrónico a alta temperatura.....	11
1.3 Sr <sub>4</sub> Fe <sub>6</sub> O <sub>13</sub> y SrFeO <sub>3</sub> : estado del arte.....	16
1.3.1 Estado del arte del Sr <sub>4</sub> Fe <sub>6</sub> O <sub>13</sub> .....	17
1.3.2 Estado del arte de la perovskita SrFeO <sub>3-δ</sub> .....	21
<b>Capítulo 2 Metodología .....</b>	<b>23</b>
2.1 Montaje experimental.....	23
2.1.1 Descripción del equipo de PLD .....	23
2.1.2 Metodología seguida en el proceso de depósito.....	26
2.2 Técnicas de caracterización de las capas.....	26
2.2.1 Observación de la morfología superficial de las capas .....	26
2.2.2 Análisis de la composición .....	27
2.2.3 Caracterización estructural.....	28
2.2.4 Transporte eléctrico .....	32
2.3 Sustratos y blancos .....	35
2.3.1 Tipo de sustratos.....	35
2.3.2 Preparación y caracterización de los blancos .....	37
<b>Capítulo 3 Preparación de películas de Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y caracterización estructural y morfológica .....</b>	<b>39</b>
3.1 Condiciones de depósito de las películas .....	39
3.1.1 Influencia de la presión de depósito.....	41
3.1.2 Variación con la temperatura del sustrato.....	43
3.2 Caracterización composicional, estructural y morfológica .....	44
3.2.1 Epitaxia de las capas.....	44
3.2.2 Medidas de composición y espesor .....	46
3.2.3 Morfología superficial.....	49
3.2.4 Estructura .....	51
3.3 Resumen .....	61
<b>Capítulo 4 Microestructura .....</b>	<b>63</b>
4.1 Observación de la microestructura del SFO: HRTEM y ED .....	63
4.1.1 Estructura básica de las películas: HREM .....	63
4.1.2 Detalles de la estructura de las películas delgadas: ED .....	70
4.2 Modelo estructural: Superestructura modulada de oxígeno .....	73

4.2.1	<i>Modelo estructural para <math>\alpha = 2/5</math></i> .....	75
4.2.2	<i>Variación con el tipo de sustrato</i> .....	77
4.2.3	<i>Variación con el espesor</i> .....	79
4.3	Afinamiento del modelo estructural: Experimento de GIXRD .....	83
4.3.1	<i>L-scans de la película de 5 nm</i> .....	85
4.3.2	<i>Dependencia con el espesor</i> .....	88
4.4	Resumen .....	90
<b>Capítulo 5</b>	<b>Propiedades de transporte</b> .....	<b>93</b>
5.1	Conductividad eléctrica: medidas AC en configuración planar .....	94
5.2	Dependencia de la conductividad frente a T .....	97
5.2.1	<i>Mecanismos de transporte: <math>E_a</math> y <math>A</math></i> .....	99
5.2.2	<i>Dependencia de <math>E_a</math> y <math>A</math> con el espesor</i> .....	102
5.2.3	<i>Dependencia de <math>E_a</math> y <math>A</math> con la presión parcial de oxígeno</i> .....	107
5.2.4	<i>Relación entre <math>A</math> y <math>E_a</math>: ley de Meyer-Neldel</i> .....	110
5.3	Conductividad frente a la $pO_2$ en régimen de equilibrio .....	115
5.3.1	<i>Medidas isobaras</i> .....	116
5.3.2	<i>Medidas isotermas</i> .....	120
5.3.3	<i>Pérdida de portadores en el régimen de equilibrio</i> .....	124
5.4	Conductividad en la dirección transversal: anisotropía.....	128
5.5	Resumen .....	132
<b>Capítulo 6</b>	<b>Películas delgadas de <math>SrFeO_{3-\delta}</math>: estudio comparativo de las propiedades de transporte</b> .....	<b>135</b>
6.1	Crecimiento y caracterización de películas delgadas de $SrFeO_3$ .....	135
6.1.1	<i>Condiciones de depósito</i> .....	136
6.1.2	<i>Caracterización de composición, estructura y morfología de las películas de <math>SrFeO_3</math></i> .....	136
6.2	Propiedades de transporte de las películas de $SrFeO_{3-\delta}$ .....	142
6.2.1	<i>Dependencia de la conductividad frente a la temperatura</i> .....	143
6.2.2	<i>Dependencia de la conductividad con la <math>pO_2</math></i> .....	145
6.3	Comparativa entre películas de $SrFeO_{3-\delta}$ y $Sr_4Fe_6O_{13}$ .....	149
6.4	Resumen .....	152
<b>Capítulo 7</b>	<b>Multicapas SFO/STO</b> .....	<b>155</b>
7.1	Preparación de películas de STO.....	155
7.2	Crecimiento y caracterización de las multicapas.....	158
7.2.1	<i>Bicapas de SFO y STO</i> .....	158
7.2.2	<i>Multicapas de SFO y STO</i> .....	161
7.3	Propiedades de transporte de las multicapas .....	165
7.3.1	<i>Dependencia con el espesor total de SFO</i> .....	168
7.3.2	<i>Dependencia con la presión parcial de oxígeno</i> .....	169
7.4	Resumen .....	173
<b>Conclusiones generales</b>	.....	<b>175</b>
<b>Referencias bibliográficas</b>	.....	<b>181</b>
<b>Lista de publicaciones y congresos</b>	.....	<b>191</b>

# Objetivos principales y organización de la tesis

En los últimos años la comunidad científica ha realizado un esfuerzo importante en la búsqueda de nuevos materiales, con estructuras cada vez más complejas, que presenten a la vez propiedades de conducción mixta iónica y electrónica. Este tipo de materiales tienen aplicaciones en campos importantes de la tecnología como componentes de pilas de combustible de óxido sólido, membranas de permeación de oxígeno, o sensores de gas. De entre los materiales estudiados destacan los óxidos de metales de transición (Co, Mn, Ni, Fe,..) con estructura de tipo perovskita, y más recientemente, óxidos con estructura laminar derivada de la perovskita. Particularmente, en este último tipo de compuestos no existe todavía un conocimiento profundo de los mecanismos de transporte de carga, por lo se hace necesario un estudio fundamental en muestras de gran calidad cristalina.

El objetivo principal de esta tesis es el estudio fundamental de las características estructurales y de las propiedades de transporte a altas temperaturas de películas delgadas del material  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  (que en adelante se denotará SFO), de estructura laminar derivada de la perovskita, obtenidas mediante la técnica de depósito por láser pulsado (PLD). La motivación principal de este estudio radica en el hecho de que, gracias al depósito en forma de lámina delgada epitaxial, es posible obtener una gran calidad cristalina, con un alto grado de control sobre la estructura de defectos en el material, y, por tanto, estudiar las propiedades de transporte, incluso en películas de espesores nanométricos. Del mismo modo el crecimiento epitaxial permitirá obtener un material altamente texturado gracias al que se pretende estudiar el grado de anisotropía en las propiedades de transporte inducida por la estructura laminar.

La memoria se inicia, en el Capítulo 1, con una introducción general acerca de las películas delgadas y los conductores mixtos, poniendo especial énfasis en los mecanismos de transporte electrónico a alta temperatura. De igual modo se realiza una revisión bibliográfica exhaustiva relativa a la cerámica SFO y de la estructura perovskita relacionada  $\text{SrFeO}_3$ .

En el Capítulo 2 se describe el equipo empleado para el depósito de las películas, así como las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales estudiados.

Posteriormente, en el Capítulo 3, se aborda el estudio del crecimiento de las películas delgadas epitaxiales de SFO, así como un análisis estructural básico en función del espesor y del tipo de sustrato. Se estudian los cambios de los parámetros de red con el espesor y con diferentes tratamientos térmicos, en películas sobre distintos sustratos, con el objetivo de establecer las relaciones entre los parámetros de depósito y el estado de tensión de las películas.

El análisis microestructural de estas películas es completado, en el Capítulo 4, mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución, difracción de electrones y difracción de rayos X mediante radiación sincrotrón. Gracias a estas técnicas se ha desarrollado un modelo estructural para las películas, ligeramente diferente a los anteriormente reportados en la bibliografía, y que da lugar a una familia de compuestos  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+2\alpha+\delta}$ . Las observaciones experimentales sugieren un peculiar mecanismo de relajación de la tensión a través de la variación de la estructura modulada del material con el parámetro  $\alpha$ .

Se concluye la caracterización de estas películas con el estudio de sus propiedades de transporte electrónico, a alta temperatura, desarrollado a lo largo del Capítulo 5. El estudio consiste básicamente en medidas de la conductividad planar en películas de diferentes espesores, y bajo diferentes presiones parciales de oxígeno. De este modo se relacionan las variaciones en la dependencia de las curvas de conductividad con las diferentes características estructurales de las películas, y se establecen los posibles efectos de la reducción del tamaño a escala nanométrica. Por último se detallan las medidas de transporte a lo largo de la dirección perpendicular al

plano de las películas, obteniendo una estimación de la anisotropía que presentan las propiedades de transporte de este material.

En el Capítulo 6 se aborda la caracterización estructural y de propiedades de transporte de películas delgadas de la perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Este estudio viene motivado por la posible influencia en la conductividad de la presencia de una interfase del material  $\text{SrFeO}_3$  observada en algunas ocasiones en las películas de SFO. Se realiza un análisis exhaustivo de sus propiedades de transporte, y se establece una comparativa entre ambos compuestos.

Finalmente, en el Capítulo 7, se aborda un estudio preliminar sobre el depósito de multicapas de  $\text{SrTiO}_3/\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , con el objetivo de establecer el papel que juega en las propiedades de transporte electrónico la combinación de capas sucesivas de espesor nanométrico, así como la presencia de una mayor densidad de interfaces.

# Capítulo 1

## Películas delgadas y conductores mixtos

### 1.1 *Películas delgadas y su deposición mediante láser pulsado*

#### 1.1.1 *Películas delgadas*

Se entiende por película delgada el recubrimiento laminar, de grosor uniforme, de una superficie que constituye el soporte material denominado sustrato. Existe una gran variedad de técnicas de obtención de películas delgadas que permiten la preparación del material en forma monocristalina, policristalina o amorfa. Las películas o capas se pueden clasificar según el grosor como ultrafinas, si sus espesores son del orden de Å; delgadas, de espesores inferiores a 1  $\mu\text{m}$ ; o gruesas, si los espesores son superiores a 1  $\mu\text{m}$  [1].

#### *Epitaxia*

El término de **epitaxia** proviene de las raíces griegas *epi* (sobre) y *taxis* (colocación), y se emplea para describir aquellos casos en los que las películas presentan un ordenamiento cristalográfico totalmente inducido por el del sustrato, como resultado de un ajuste entre ambas redes cristalinas a lo largo de la interfase. El primero en introducir este término fue Royer, en 1928, para describir el fenómeno de crecimiento ordenado de cristales de una sustancia en la superficie cristalina de otra [2].

De esta manera, cuando se deposita una película sobre un sustrato monocristalino, la energía de la interfase se minimizará al aumentar la densidad de enlaces a lo largo de la interfase, con el fin de acoplar las simetrías de ambos cristales. Así, para el material de la capa resulta energéticamente favorable alinearse cristalográficamente con respecto a la red cristalina del sustrato siguiendo su simetría y periodicidad, dicho de otro modo, presentando un crecimiento epitaxial. Como consecuencia, el crecimiento epitaxial se ve favorecido, para una combinación de capa y sustrato, para una orientación cristalográfica relativa que presente un alto grado de ajuste en la interfase de sus estructuras de equilibrio. Otros aspectos, como la ausencia de reacciones químicas entre ambos materiales o los coeficientes de expansión térmica de sustrato y película, deben ser tenidos en cuenta. De esta manera un criterio simple para que se produzca epitaxia consiste en presentar un reducido desajuste,  $\delta$  entre los parámetros de red de ambos materiales en la interfase. Si se define [3]:

$$\delta = \frac{a_s - a_c}{a_c} \times 100 \quad (1.1)$$

siendo  $a_c$  y  $a_s$  los parámetros de red, en el plano de la interfase, de capa y sustrato respectivamente, y  $\delta$  medido en %, de modo que si  $a_c > a_s \Rightarrow \delta < 0$  compresivo, mientras que si  $a_c < a_s \Rightarrow \delta > 0$  expansivo. Cuando los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales son muy diferentes,  $\delta$  pasa a ser una función dependiente de la temperatura. Hay distintas maneras de salvar los desajustes entre capa y sustrato como se explicará a continuación.

Si película y sustrato son el mismo material, no existe ningún desajuste entre sus parámetros de red, se ajustan perfectamente sin producirse ningún tipo de tensión y, por tanto, es posible obtener crecimiento epitaxial, denominado *homoepitaxia*. Si ambos materiales son distintos (*heteroepitaxia*) siempre existirán pequeñas diferencias en los parámetros de red que contribuyen a aumentar la energía interfacial. Dependiendo del grado de desajuste que exista entre ambos (*mismatch*), es posible distinguir dos tipos distintos de casos (Figura 1.1). Si el desajuste es muy pequeño la estructura de la película puede deformarse elásticamente para adaptarse a los parámetros de red del plano del sustrato. Esta deformación puede mantenerse a lo largo del espesor de la película. En esta situación se obtendría una película totalmente tensionada y se podría considerar que se está en un caso similar al de la *homoepitaxia*, aunque hay que destacar que las diferencias en composición química, así como en el coeficiente de expansión térmica,

pueden influir notablemente en la energía interfacial y, por tanto, en la calidad del crecimiento epitaxial. Cuando el desajuste entre película y sustrato es notable, la estructura de la película no puede soportar la energía acumulada en la deformación elástica y la libera mediante la formación de defectos, típicamente dislocaciones, dominios de orientaciones diferentes, variaciones composicionales, segregaciones o incluso variaciones morfológicas. En general, y dependiendo del grado de ajuste, se produce una situación intermedia en la que, en función del espesor de las películas, se obtiene en los primeros estadios de crecimiento una estructura totalmente tensionada que, a partir de un determinado espesor crítico, empieza a desarrollar defectos que relajan progresivamente la tensión [3].

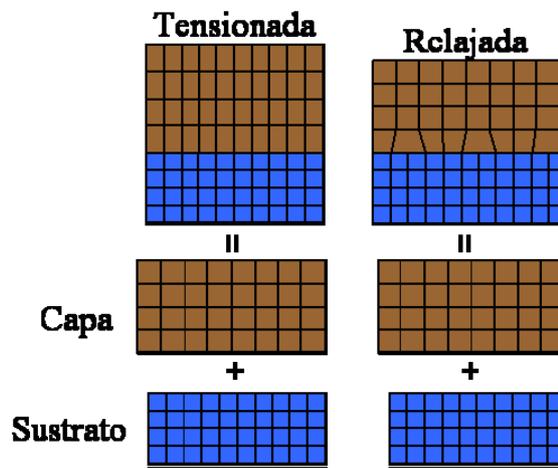


Figura 1.1: Esquema de películas epitaxiales tensionadas y relajadas.

Las tensiones generadas en algunos materiales debidas al crecimiento epitaxial alcanzan valores muy elevados (del orden de GPa) siendo capaces de introducir cambios sustanciales en sus propiedades físicas.

### 1.1.2 La técnica de deposición por láser pulsado

La deposición por láser pulsado (*Pulsed Laser Deposition*, **PLD**) consiste en focalizar un pulso de un haz láser de alta potencia de pico sobre la superficie del material que se pretende evaporar (denominado blanco) en el interior de una cámara de vacío, de forma que la densidad de energía por unidad de superficie en este punto sea tan alta (en un intervalo de tiempo de pocos nanosegundos) que dé lugar a la evaporación del material del blanco (ablación) y a la formación de un plasma. Las especies eyectadas del blanco se expanden en el vacío formando una pluma, y se

depositan sobre un sustrato situado frente al blanco, obteniéndose así el crecimiento de una película delgada.

Conceptual y técnicamente el PLD es una de las técnicas físicas de deposición de películas delgadas a partir de la fase vapor más simples que existen.

Los primeros en utilizar esta técnica para depositar películas delgadas fueron Smith y Turner en 1965, mediante un láser de rubí en una cámara de vacío [4]. El mayor avance en la técnica se produjo a mediados de los años 70 con la introducción del *Q-switch*, dispositivo gracias al cual se consiguen pulsos muy cortos y con muy alta densidad de potencia de pico, por encima de  $10^8$  W/cm<sup>2</sup>. A partir de los 80 se hizo común el uso de esta técnica y aparecieron dispositivos comerciales de ablación láser. Desde entonces numerosos grupos de investigación obtienen resultados importantes en el depósito de láminas delgadas de materiales tan variados como superconductores de alta temperatura [5], nanotubos [6], *quantum dots* [7] y materiales orgánicos [8].

La ventaja principal de la utilización de esta técnica es que la elevada densidad de potencia del haz láser en la superficie del blanco (equivalente en temperatura de unos  $10^4$  K) permite la evaporación congruente de materiales complejos y con una elevada temperatura de fusión. Esto permite, además de producir depósitos de alta calidad cristalina, una transferencia fiel de la composición hacia la película en crecimiento (muy difícil de alcanzar con otras técnicas de depósito).

La Figura 1.2 muestra un esquema de una posible configuración de equipo experimental, que consta principalmente de un láser, el sistema óptico y el sistema de vacío. Dentro de la cámara de vacío se encuentran un portablancos y un portasustratos. El crecimiento de las capas se puede realizar bajo atmósferas reactivas introduciendo cualquier tipo de gas, normalmente oxígeno o nitrógeno. En el caso particular de preparación de materiales óxidos se suele trabajar en atmósfera de un gas oxidante, típicamente oxígeno.

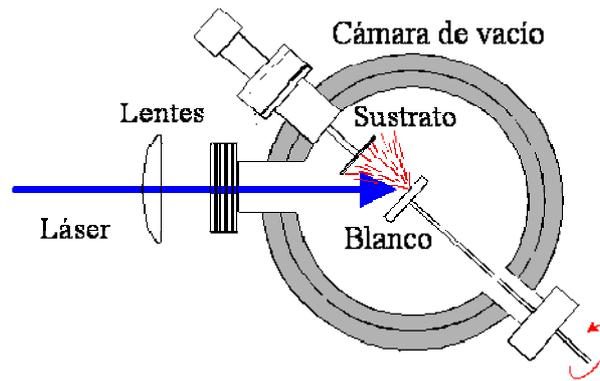


Figura 1.2: Esquema de una cámara de ablación.

En contraste con la simplicidad del equipo experimental del PLD, el principio físico de la deposición por ablación láser es un proceso muy complejo. No sólo involucra el fenómeno físico de la interacción material-láser con la absorción de la radiación pulsada de alta energía en la superficie del blanco sólido (denominado ablación láser) sino que también tiene lugar la formación de un plasma (pluma) con especies altamente energéticas y la transferencia del material evaporado en el plasma a la superficie del sustrato.

El mecanismo que rige la ablación láser depende de las características del láser, así como de las propiedades ópticas, topológicas y térmicas del blanco [9].

Los diferentes parámetros de deposición influyen de manera diversa en las características de las películas depositadas. Los parámetros más relevantes en el proceso son [10]:

- Aquellos que controlan directamente el proceso de ablación, como son la *longitud de onda*, la *densidad de energía* y la *frecuencia de repetición* de los pulsos del láser, que regulan la existencia o no de evaporación térmica e influyen en el flujo de especies evaporadas en cada pulso así como en la energía cinética de las especies expulsadas.
- Los que regulan el crecimiento y microestructura de la película, como son la *temperatura del sustrato* y la *presión parcial de oxígeno*, que afectan principalmente a la movilidad superficial de las especies producto de la ablación y controlan el contenido de oxígeno de la capa.
- Los relativos a otros efectos geométricos como la *distancia blanco-sustrato* y el *tamaño de la zona irradiada* (tamaño del *spot*), de los que depende

fuertemente el espesor de la capa, la energía con que llegan las partículas al sustrato y la homogeneidad de espesores sobre el sustrato.

La técnica del PLD se ve afectada por dos principales inconvenientes: la falta de uniformidad en el espesor en grandes áreas, y el *splashing*, o expulsión de partículas sólidas, que inciden sobre la película perturbando su crecimiento.

La falta de uniformidad en los depósitos sobre grandes áreas se debe a la estrecha distribución angular de la pluma (elevada direccionalidad de la eyección) y la solución adoptada para solventar este problema consiste en desplazar el sustrato respecto de la pluma con movimientos combinados de rotación y traslación.

El *splashing* ocurre en la mayoría de los materiales, pero en menor medida en aquellos con una presión de vapor elevada, en materiales monocristalinos (densos) y en aquellos con alta conductividad térmica. Los mecanismos principales por los que se produce este fenómeno son la expulsión líquida (de gotas del interior del blanco) y la exfoliación (debido a la erosión del blanco). Es por ello necesario un control del estado de la superficie del blanco. Los principales métodos para eliminar este proceso han sido la reducción de la densidad de energía sobre el blanco, aunque reduce de manera importante el ritmo de ablación y, por tanto, de crecimiento, así como la utilización de filtros mecánicos de partículas (ya que dichas partículas, de gran tamaño, son expulsadas del blanco a velocidades muy inferiores a las de la evaporación láser, y es posible filtrar mediante una pantalla) o la utilización de la geometría *off axis*, en la que el sustrato se sitúa fuera del eje de la pluma (ya que las partículas de gran tamaño viajan en trayectorias rectilíneas y se localizan básicamente en el eje de la pluma).

### 1.1.3 *Peculiaridades del crecimiento de capas delgadas mediante PLD*

El uso del PLD para el crecimiento de películas delgadas tiene la ventaja de su sencillez (sin necesidad de instrumentaciones delicadas que puedan afectar al vacío) y su flexible configuración. Otra gran ventaja es que se puede variar el ritmo de crecimiento de las películas cambiando simplemente la distancia entre blanco y sustrato, pasando de ritmos de 10 nm/pulso (distancias del orden de 5 mm) a los de 0.1 Å/pulso (en distancias de 100 mm). Como ya se ha comentado anteriormente el material

evaporado conserva fielmente la estequiometría del blanco utilizado, lo que hace posible la deposición de películas con una composición controlada determinada. La gran diferencia con otras técnicas de evaporación es la alta energía cinética de las especies de crecimiento. Esta energía induce una elevada difusión de las especies adsorbidas en la superficie del sustrato permitiendo el crecimiento de películas de gran calidad cristalina, así como epitaxias.

## **1.2 Introducción a los conductores mixtos (MIEC) y los semiconductores**

La característica fundamental de los **conductores mixtos** (*Mixed Ionic Electronic Conductor, MIEC*) es que poseen conductividad electrónica e iónica ( $\sigma_e$ ,  $\sigma_i$ ) [11]. Se suele limitar el uso del acrónimo MIEC a aquellos materiales en los que  $\sigma_e$  y  $\sigma_i$  no difieren en más de dos órdenes de magnitud y en los que sus valores no sean demasiado bajos ( $\sigma_i$ ,  $\sigma_e > 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), aunque no son reglas estrictas. En general los conductores mixtos de iones oxígeno son óxidos de metales de transición donde la conductividad electrónica está relacionada con la presencia de metales de transición y la iónica con la existencia de una alta concentración de vacantes de oxígeno.

La conductividad de un material, ya sea iónica o electrónica, es proporcional a la movilidad de los portadores así como a la concentración de los mismos.

Para que se produzca conducción iónica en los sólidos, los iones tienen que moverse a través de una matriz densa de átomos. Para ello debe existir un espacio libre en la dirección del movimiento en la que pueda moverse el ión (de un tamaño del orden del radio iónico del mismo). A su vez, los iones deben tener la energía suficiente para salvar la barrera que pueda haber a esa difusión y debe existir un camino continuo a través del material en el que se cumplan las dos condiciones anteriores. El transporte iónico puede ocurrir por varios mecanismos: vía vacantes, a través de posiciones intersticiales o por una combinación de ambas. Estos defectos iónicos (intersticiales y vacantes) se pueden generar, por ejemplo, por excitación térmica (defectos intrínsecos) y por cambios en la composición, bien sea por la acción de dopantes o por cambios en la estequiometría (defectos extrínsecos).

La conductividad electrónica (electrón/hueco) en materiales semiconductores ocurre generalmente bien a través de estados deslocalizados en la banda de conducción/valencia, o por difusión entre estados localizados debida a mecanismos térmicos. La generación de portadores se produce por tres vías: excitación térmica que genera un par electrón/hueco a través del salto de banda; el cambio en la estequiometría que induce la presencia de defectos nativos en el material que pueden actuar como donadores o aceptores (las vacantes de oxígeno actúan como donadores y el oxígeno intersticial como aceptor) y los dopajes, que introducen donadores o aceptores [12].

Las principales aplicaciones de los MIECs son como cátodos en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*), como membranas de separación de oxígeno y como sensores de gas.

Los conductores mixtos más adecuados para estas aplicaciones deben presentar, además de conductividad iónica de iones oxígeno, alta conductividad electrónica y gran estabilidad química y mecánica a las temperaturas de operación de entre 600-900 °C en atmósfera oxidante (típicamente aire). Es importante, además, que su superficie presente una alta actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno.

En particular, en pilas SOFC, la tecnología actual se basa en electrolitos de materiales iónicos convencionales como la zirconia estabilizada con itria (YSZ), lo que obliga a trabajar a temperaturas del orden de 800-900 °C. Actualmente se trabaja en la reducción de la temperatura de funcionamiento de estos dispositivos (500-600 °C) reduciendo el espesor de los componentes así como desarrollando nuevas composiciones. De esta manera se consigue una mayor estabilidad de funcionamiento a largo plazo, al minimizar las posibles reacciones químicas adversas entre los materiales constituyentes. De igual modo se reducen los problemas mecánicos inducidos por las diferencias entre los distintos coeficientes de expansión térmica, que causan el envejecimiento y la aparición de microgrietas en el dispositivo. Por otro lado se reducen costes, al permitir utilizar aleaciones metálicas de Ni en sustitución a materiales cerámicos conductores basados en óxidos de Cr para las partes complementarias de dichos dispositivos, como por ejemplo, en los interconectores.

En el rango de las temperaturas intermedias pueden producirse limitaciones en el funcionamiento del dispositivo relacionadas con la cinética de reducción de oxígeno en

el cátodo, así como del transporte iónico a través del mismo. Es por ello necesario un estudio de las características electrónicas de los materiales MIEC.

Algunos ejemplos de los conductores mixtos más estudiados de estructura tipo perovskita son:

- Cobaltatos de lantano dopados con estroncio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC): con atractivas propiedades conductoras ( $\sigma_e = 1.6 \times 10^3$  S/cm y  $\sigma_i = 0.22$  S/cm para el  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  a 800 °C). Reemplazar el La con Gd, Sm y Dy permite conseguir materiales más estables que el LSC [13].
- Cobaltatos de lantano dopados con estroncio y con hierro  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$  (LSCF): Presenta una conductividad iónica mayor que la mayoría de las perovskitas y un contenido de Co inferior. Así, el  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$  presenta a 800 °C una conductividad electrónica  $\sigma_e = 643$  S/cm [13].
- Ferritas de lantano dopadas con estroncio  $(\text{La,Sr})\text{FeO}_3$  (LSF): muestran buenos resultados a temperaturas medias (700-800 °C) y una buena estabilidad a largo plazo [14].
- Cobaltatos de lantano dopados con estroncio y cobre  $(\text{La,Sr})(\text{Co,Cu})\text{O}_{3-\delta}$  (LSCC) [15].
- Cupratos de lantano y estroncio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$  (LSCu): perovskitas deficientes en oxígeno. El  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_{2.5-\delta}$  a 800°C, tiene una conductividad de 800 S/cm [16].
- Ferritas de lantano dopadas con níquel,  $\text{LaNi}(\text{Fe})\text{O}_3$  (LNF) [17].

La mayoría de estos compuestos presentan problemas de estabilidad química por lo que se trabaja en la búsqueda de nuevas familias de materiales derivados de la estructura perovskita que presentan conductividad mixta y una mayor estabilidad química. De entre los materiales con estructura relacionada con la perovskita destacan algunos compuestos de intercrecimiento y series Ruddlesden-Popper:

- Los conductores mixtos  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , con estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , presentan una difusión de iones oxígeno comparable a la de los cátodos de perovskita conocidos [18,19].

- La familia de las cobaltitas laminares  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{R} =$  tierra rara, Gd, Pr y Ba principalmente,  $0 \leq \delta \leq 1$ ) con estructura de doble perovskita, están siendo estudiados como cátodos para pilas SOFC de temperatura intermedia [20,21].
- La familia de los compuestos de intercrecimiento del tipo  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta}$  (SFO) en los que se alternan capas tipo perovskita con dobles capas de óxido de hierro a lo largo de una dirección. Entre éstos se encuentra el compuesto  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ , que presenta valores de conductividad muy elevados, que aumentan con el contenido de Co cuando  $0 \leq x \leq 2$  (a la vez que disminuye el rango de temperaturas a las que son estables). Para  $x = 2$ , se obtiene una conductividad de iones oxígeno de 9.3 S/cm y una conductividad electrónica de 14.2 S/cm a una temperatura de 800 °C [22-25]. La conductividad iónica es inusualmente alta, dos órdenes de magnitud superior a la de la zircona estabilizada. Trabajos posteriores [26-28] demostraron que el compuesto estaba en realidad constituido por diversas fases y no se ha llegado a determinar a qué mecanismo responden los elevados valores de la conductividad, ni a discernir qué fase implicada confiere esa conductividad tan elevada.

Motivado por estos estudios preliminares, este trabajo tiene como objetivo el estudio de las propiedades fundamentales de esta última familia de compuestos de intercrecimiento, y en particular del material sin dopar,  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , en forma de película delgada. Para el análisis comparativo del mismo también se estudiará la perovskita en la que se basa este compuesto, el  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , también en forma de película delgada. En el apartado 1.3.1 se detalla el estado del arte de estos materiales.

El depósito en lámina delgada de estos materiales conductores mixtos en forma epitaxial, permite un estudio óptimo de las propiedades de los mismos. Por otro lado la microestructura particular de capas de materiales óxidos complejos, inducida por el desajuste de la red entre la capa y el sustrato, puede tener un impacto importante en sus propiedades físicas, como se ha observado en capas de materiales superconductores de alta temperatura [29], magnetorresistivos [30] y ferroeléctricos [31]. En este estudio se pretende analizar la relación entre las tensiones en las capas y la conductividad de las mismas en materiales MIEC con conductividad iónica de oxígeno.

### 1.2.1 *Mecanismos de transporte electrónico a alta temperatura*

Los materiales sólidos se podrían clasificar básicamente en tres grupos en función de la magnitud de su conductividad eléctrica y de los mecanismos de transporte de carga: metales, aislantes y semiconductores.

La alta conductividad que presentan los **metales** se debe al transporte de carga por los electrones libres de la banda de conducción. En los **aislantes** la banda de valencia está llena y la energía del *gap* es demasiado grande como para permitir que los electrones salten por excitación térmica a la banda de conducción. En los cristales iónicos a altas temperaturas, sin embargo, la conducción ocurre mediante movimiento difusivo de iones entre posiciones vacantes. Los **semiconductores** tienen un *gap* mucho más estrecho que los aislantes, permitiendo, por ejemplo por excitación térmica, la generación de portadores con el salto de electrones a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia.

En el caso de los semiconductores con una baja movilidad de portadores (estados localizados), la interacción de los electrones con la red es fuerte (traduciéndose en un aumento de la masa efectiva de los electrones) y las cargas (electrones o huecos) se mueven, por lo tanto, por saltos activados térmicamente. En los cristales iónicos, una carga induce una deformación en la red que la rodea, generando una polarización eléctrica que atrapa la carga en su campo electrostático (*self-trapping*). El portador de carga junto con la deformación de red inducida (o nube de fonones) constituyen un **polarón**. El potencial que resulta de la deformación de la red actúa de manera que atrapa al portador, de modo que el polarón se puede caracterizar por su energía de enlace. Si la interacción con la red es fuerte el polarón estará muy localizado, y se denominará “**pequeño polarón**” (corresponde a una deformación de la red que se extiende una distancia menor, o del mismo orden, que el parámetro de red), mientras que para una interacción débil se denominará “**gran polarón**” (la deformación se extiende a distancias mayores). Este tipo de conductividad ha sido observado en óxidos de metales de transición en los que los iones metálicos pueden adquirir distintos estados de oxidación; en la olivina  $[(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4]$  por ejemplo, los portadores electrónicos son electrones que se transfieren de los iones  $Fe^{2+}$  a los iones  $Fe^{3+}$  [32].

Atendiendo a las movilidades de los portadores, en los no metales existen diferencias entre los distintos mecanismos de transporte [33]. Los semiconductores de *gap*, donde el acoplamiento electrón-fonón es débil, presentan alta movilidad ( $1.75 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  a bajas temperaturas) disminuyendo al aumentar la temperatura debido al *scattering* con los fonones de la red. En el caso de los polarones la movilidad será una característica importante para distinguir entre grandes y pequeños polarones, como se puede observar en la Figura 1.3. En un cristal perfecto los grandes polarones deben tener un recorrido libre medio al menos igual al espacio atómico. Si los grandes polarones tienen energías térmicas, entonces sus movilidades tienen que ser al menos del orden de  $1-10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , movilidades que caen al aumentar la temperatura, puesto que el *scattering* con los fonones de la red aumenta. Por otro lado, los pequeños polarones presentan un salto entre sitios del orden de la frecuencia del fonón óptico. Esto implica una movilidad menor de  $0.1-1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , movilidad que aumenta con la temperatura, siempre que el pequeño polarón se mueva mediante saltos incoherentes activados térmicamente [34].

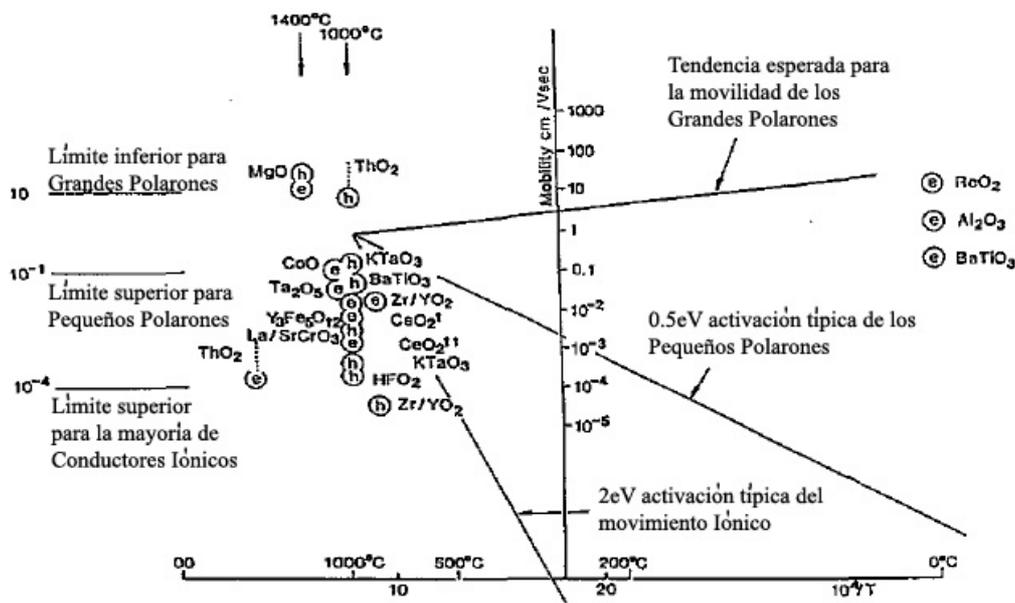


Figura 1.3: Movilidades observadas de electrones (e) y huecos (h) en óxidos [34].

Cabe destacar que existen otros mecanismos de transporte. Por ejemplo, en materiales amorfos, el salto de rango variable (*variable range hopping*, V.R.H.) puede ocurrir a menores temperaturas, con la dependencia característica de  $\sigma \approx C \cdot \exp(D/T^{1/4})$  con  $C$  y  $D$  constantes. Esta dependencia inusual se debe a que existe un compromiso entre los saltos de corto alcance (favorecidos por la superposición necesaria para el

*tunneling*) y los saltos más largos que se necesitan si los estados inicial y final tienen la misma energía [35].

Por las movilidades y las energías de activación que se han reportado para los portadores en los materiales objeto de este estudio, es posible considerar que el mecanismo de pequeños polarones sería el que tendría lugar mayoritariamente.

Tanto los grandes como los pequeños polarones presentan básicamente la misma dependencia entre la conductividad eléctrica y la temperatura:

$$\sigma = \frac{A(n)}{T^n} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.2)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación y  $A(n)$  es un factor pre-exponencial que depende de  $n$ ;  $n$  es igual a 1 ó 3/2 para pequeños polarones en aproximación adiabática o no adiabática, respectivamente<sup>i</sup>, e igual a 2 para grandes polarones.

#### *Generación de portadores en semiconductores no estequiométricos*

Mientras la generación de portadores por sustitución alotrópica de un determinado catión (dopaje) es un proceso bien conocido, la correspondiente generación de portadores por la reacción de un compuesto semiconductor con los constituyentes de una fase gaseosa puede ser un proceso no tan difundido. Por este motivo se resumen, brevemente, los principios para un óxido deficiente en oxígeno, como es el  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$ , caso principal de estudio de esta tesis [43].

Si se somete un compuesto óxido de composición MO, donde M es el catión, a condiciones reductoras, éste perderá oxígeno siguiendo [44]:



La expresión anterior se puede escribir en términos de los defectos atómicos creados durante el proceso de reducción como:

---

<sup>i</sup> El salto de los pequeños polarones puede ser **adiabático**, si el electrón (hueco) es capaz de ajustarse siempre a las modificaciones de las posiciones atómicas, o **no adiabático**, cuando el electrón (hueco) no sea capaz de seguir adiabáticamente las alteraciones de las posiciones atómicas [36].



donde  $O_0$  y  $V_o$  son las posiciones del oxígeno en la red ocupadas y vacantes respectivamente. Las vacantes retienen dos electrones atrapados, que se corresponden con la doble valencia del ión oxígeno. En muchos óxidos, como el  $SrTiO_3$ , con una constante dieléctrica muy grande, estos niveles se hayan cercanos a la banda de conducción, estando por tanto totalmente ionizados incluso a temperaturas bastante por debajo de la temperatura ambiente. De esta manera es posible reescribir (1.4) como:



siendo  $V_o''$  una vacante de oxígeno doblemente ionizado tipo donador. La relación de acción de masas correspondiente viene dada por:

$$[V_o''] n^2 (pO_2)^{1/2} = K(T) \quad (1.6)$$

donde  $[V_o'']$  y  $n$  son las concentraciones de vacantes y electrones,  $pO_2$  la presión parcial de oxígeno y  $K(T)$  la constante de equilibrio redox que define la reacción:

$$K_{red,ox}(T) = K'_{red,ox} \cdot \exp(-\Delta H_{red,ox} / kT) \quad (1.7)$$

La condición de electroneutralidad en un SFO no dopado intencionadamente vendría dada por:

$$n + [A'] = p + 2[V_o''] \quad (1.8)$$

donde  $[A']$  es la concentración de impurezas tipo aceptoras. En el caso del  $Sr_4Fe_6O_{13}$  correspondería principalmente a  $[Fe^{3+}]$  susceptible de reducirse a  $[Fe^{2+}]$  captando electrones.

Se deben distinguir dos regiones importantes.

- Bajo condiciones suficientemente reductoras predomina la reacción (1.5) ( $n \gg [A']$ ,  $p$ ), y la ecuación (1.8) puede simplificarse como:  $n = 2[V_o'']$  es decir, que la generación de electrones se compensa básicamente con la formación de vacantes de oxígeno doblemente ionizadas. Sustituyendo en (1.6) da lugar a:

$$n = 2[V_o''] = [2K_{red}(T)]^{1/3} (pO_2)^{-1/6} \quad (1.9)$$

- Bajo condiciones menos reductoras los electrones producidos en la formación de  $O_2$  se invierten básicamente en la reducción de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , de modo que las vacantes se

compensan con las aceptoras  $[A'] = 2[V_0^{\cdot\cdot}]$  con lo que la densidad de electrones se convierte en:

$$n = \{2K_{red}(T)/[A']\}^{1/2} (pO_2)^{-1/4} \quad (1.10)$$

Análogamente, en la región de  $pO_2$  oxidante, y en el caso de que las variaciones de carga se compensen por la oxidación de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , la concentración de huecos se puede expresar como:

$$p = \{[A']K_{ox}(T)/2\}^{1/2} (pO_2)^{+1/4} \quad (1.11)$$

En el caso de que exista una región donde las vacantes de oxígeno sean los portadores mayoritarios ( $[V_o^{\cdot\cdot}] \gg p, n$ ), éstos deberían estar en equilibrio con  $[A']$ , por lo tanto su concentración permanece constante con los cambios de  $pO_2$  [12]. Este hecho implica que la que la conductividad es independiente de la  $pO_2$  [43].

Gracias a este simple modelo es posible determinar el equilibrio de defectos correspondiente a un determinado material a través de las dependencias con la  $pO_2$  observadas en su conductividad. Para el cálculo de la conductividad, será suficiente multiplicar la concentración de iones, portadores tipo  $p$  y tipo  $n$ , por su carga y movilidad, respectivamente. La expresión general para la conductividad así obtenida para un rango intermedio de  $pO_2$ , teniendo en cuenta (1.10) y (1.11), será:

$$\begin{aligned} \sigma_t &= \sigma_i + \sigma_n + \sigma_p = 2e[V_0^{\cdot\cdot}]\mu_{V_0^{\cdot\cdot}} + en\mu_n + ep\mu_p \Rightarrow \\ \sigma_t &= \sigma_i^0 \exp(-E_i/kT) + \sigma_n^0 (pO_2)^{-1/4} \exp(-\Delta H_{red}/2kT) + \sigma_p^0 (pO_2)^{+1/4} \exp(-\Delta H_{ox}/2kT) \end{aligned} \quad (1.12)$$

donde  $\mu$  es la movilidad del ión ( $V_0^{\cdot\cdot}$ ), electrón ( $n$ ) y del hueco ( $p$ ) y  $\sigma$  la conductividad ( $t = \text{total}$ ,  $i = \text{iónica}$ ,  $e = \text{electrónica}$  y  $p = \text{por huecos}$ ).

De esta manera, en un conductor mixto, según la dependencia de la conductividad total con la  $pO_2$  serán fácilmente distinguibles las componentes electrónicas e iónica. Teniendo en cuenta que la movilidad de los iones es muy inferior a la que presentan los portadores electrónicos, la conductividad iónica sólo será observable en los conductores mixtos cuando la concentración de portadores electrónicos sea mínima, es decir, a valores de la  $pO_2$  cercanos al punto en el que  $p = n$ . Si en este rango el valor de la conductividad iónica es superior a la electrónica ésta se

pondrá de manifiesto, ya que la conductividad total será independiente de la  $pO_2$ . En la Figura 1.4 aparece representado un caso experimental en el que es posible observar la superposición de conductividad iónica intrínseca, independiente de la  $pO_2$ , y de las contribuciones electrónicas tipo  $n$  y tipo  $p$ , con dependencias  $\sigma \propto pO_2^{-1/4}$  y  $pO_2^{+1/4}$ , respectivamente [43].

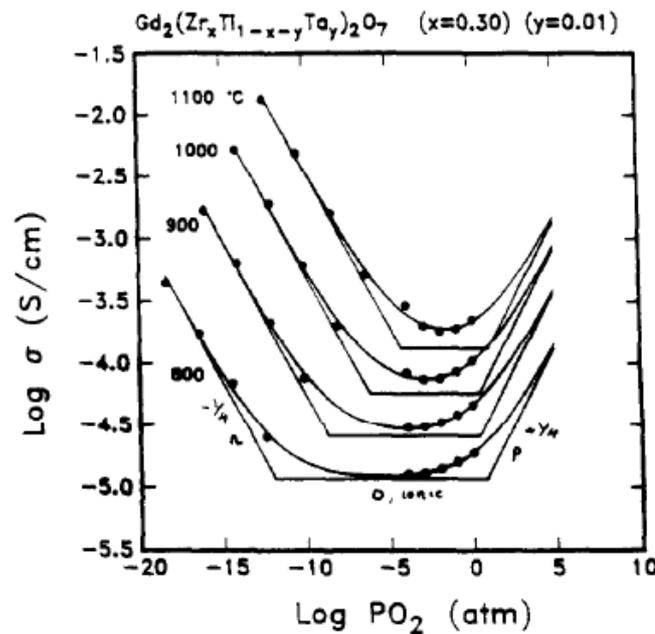


Figura 1.4: Dependencia de la conductividad con la  $pO_2$  del  $Gd_2(Zr_{0.3}Ti_{0.69}Ta_{0.01})_2O_7$ , en el que se observa contribuciones tipo  $n$ , iónica y tipo  $p$  [43].

### 1.3 $Sr_4Fe_6O_{13}$ y $SrFeO_3$ : estado del arte

El estudio de los conductores mixtos nace con el interés por descubrir materiales con mayor conductividad, tanto electrónica como iónica. Como ya se ha comentado en el apartado 1.2, el elevado valor de conductividad iónica medido para el  $Sr_4Fe_4Co_2O_{13-\delta}$  [22-25], (en realidad compuesto por las fases  $Sr_4Fe_{6-x}Co_xO_{13+\delta}$  con  $x < 1.5$ , la perovskita  $SrFe_{1-x}Co_xO_{13-\delta}$  y la espinela  $Co_{3-x}Fe_xO_4$  [26-28]), unido al hecho de que estudios teóricos posteriores predicen valores de la conductividad iónica muy elevados para la fase  $Sr_4Fe_6O_{13}$  [45], son las razones principales que motivan el presente estudio sobre la esta fase  $Sr_4Fe_6O_{13}$ .

### 1.3.1 Estado del arte del $Sr_4Fe_6O_{13}$

#### Estructura

Diversos trabajos descritos en la literatura detallan que el  $Sr_4Fe_6O_{13}$  posee una estructura rómbica que pertenece al grupo espacial  $Iba2$ . El valor de los parámetros de red varía según los autores como puede verse en la Tabla 1.1.

Autor	$a$ (nm)	$b$ (nm)	$c$ (nm)
Kanamaru <i>et al.</i> [46]	1.1172	1.8983	0.5564
Yoshiasa <i>et al.</i> [47]	1.1103	1.8924	0.5572
Ohkawa <i>et al.</i> [48]	1.1278	1.8953	0.5546
Guggilla <i>et al.</i> [26]	1.1169	1.8975	0.5564
Ma <i>et al.</i> [49]	1.1122	1.898	0.5585
Patrakeev <i>et al.</i> [50]	1.113	1.896	0.5583
Avdeev <i>et al.</i> [51]	1.1167*	1.8976*	0.55597*
	1.1155**	1.903**	0.5516**
Pérez <i>et al.</i> [52]	1.1148	1.8938	0.5552

Tabla 1.1: Parámetros de red según distintos autores. \* muestra sometida a un recocido a alta temperatura en atmósfera de  $O_2$  y \*\* en Ar.

La estructura está constituida por capas de bloques de tipo perovskita  $SrFeO_3$  que se alternan, a lo largo del eje  $b$ , con capas  $Fe_2O_{2.5}$  de poliedros de hierro con coordinación cuatro y cinco (Figura 1.5.a), por lo que se denomina a veces compuesto de intercrecimiento. Se describen tres posiciones no equivalentes para los átomos de hierro, posición octaédrica (tipo perovskita,  $FeO_3$ ), bipirámide trigonal ( $FeO_{1.5}$ ) y pirámide tetragonal ( $FeO_2$ ) (Figura 1.5.b) [47], mientras que la secuencia de coordinación bipirámide trigonal-pirámide tetragonal tiene lugar a lo largo del eje  $a$ .

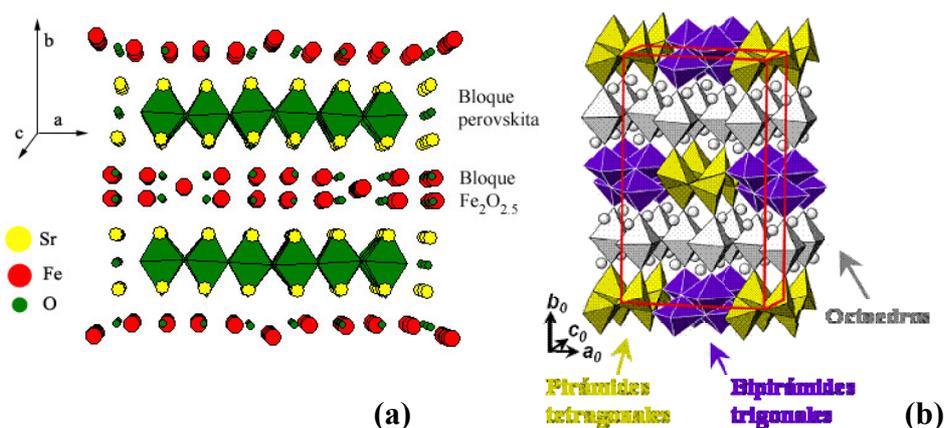


Figura 1.5: Estructura del  $Sr_4Fe_6O_{13}$  donde se aprecian la configuración atómica (a) y los poliedros de coordinación (b).

Estudios realizados mediante difracción de neutrones, de rayos X con radiación sincrotrón y espectroscopia Mössbauer demuestran que las vacantes de oxígeno de este compuesto se localizan principalmente en la doble capa de óxido de hierro [48,51,53], por lo que se espera que el mecanismo de migración de oxígeno sea predominante a lo largo del plano  $a$ - $c$ , provocando la consiguiente anisotropía en la conductividad iónica de este material. Estos estudios muestran también la existencia de cambios estructurales debidos a variaciones de la composición de oxígeno,  $\delta$ . De este modo, si se reduce una muestra oxidada, aumenta el parámetro  $b$ , perpendicular a la capa perovskita, mientras que los otros dos parámetros,  $a$  y  $c$ , disminuyen [51,53]. Además, como ya se ha descrito, cuando hay deficiencias de oxígeno se forman vacantes de oxígenos y la carga se compensa por cambios de valencia en el  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , del mismo modo que cuando hay oxígeno hiperestequiométrico éste se localiza en posiciones intersticiales y la carga se compensa con  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$  [53].

### *Estabilidad*

El control de la temperatura y la atmósfera de síntesis en materiales cerámicos es esencial si se pretende obtener una fase pura. En el caso del  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , se forma una fase pura cuando la calcinación del polvo se realiza a una temperatura superior a 775 °C, temperatura por debajo de la cual se obtiene una mezcla de  $\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$  y  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [54,55].

La fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  es más estable que las fases dopadas con cobalto [56] aunque existe la posibilidad de que se descomponga en browmillerita  $\text{SrFeO}_{2.5}$  a temperaturas inferiores a 900 °C y en perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  a temperaturas superiores, mediante la formación simultánea de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [57].

En el sistema Sr-Fe-O, del que se muestra un diagrama de fases binario SrO- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 1.6) determinado experimentalmente [58], aparecen otros óxidos relacionados con la estructura perovskita como los compuestos de la serie Ruddlesden-Popper  $\text{Sr}_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3$ ). Estudios realizados sobre estos compuestos han demostrado gran estabilidad en un amplio rango de presiones de oxígeno, a la vez que un alto valor de conductividad mixta [58].

En el diagrama de fases se observa igualmente que la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  se descompone por encima de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (en este diagrama no se incluye la fase rica en Fe,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ).

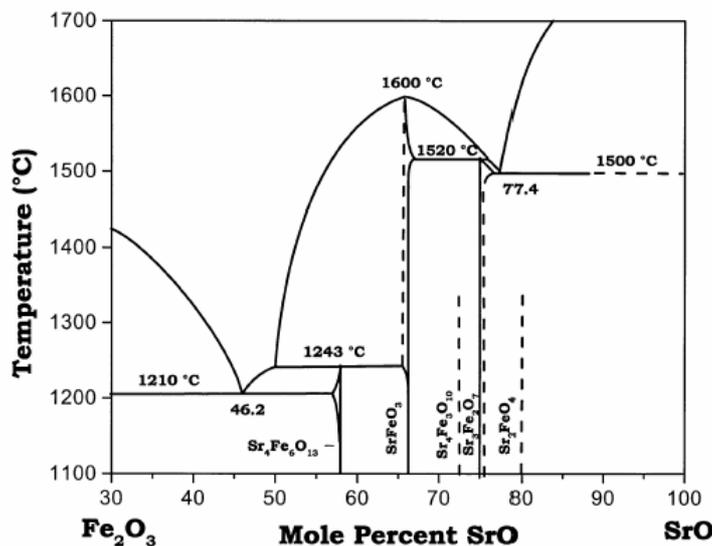


Figura 1.6: Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  [58].

### *Propiedades de transporte*

Aunque el SFO presenta conductividad tanto electrónica como de iones oxígeno, la conductividad total viene determinada por los portadores mayoritarios de tipo electrónico, siendo la parte iónica, minoritaria, muy difícil de medir. La Tabla 1.2 muestra los valores de la conductividad total del  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  en muestras cerámicas según distintos autores:

Autor	Condiciones	Conductividad total (S/cm)
Guggilla <i>et al.</i> [26]	900 °C en aire	1
Ma <i>et al.</i> [49]	800 °C en aire	0.5
Patrakev <i>et al.</i> [50]	800 °C en $\text{O}_2$	1
Armstrong <i>et al.</i> [59]	900 °C en aire	0.65
Tsuchida <i>et al.</i> [60]	900 °C en aire	0.38

Tabla 1.2: Conductividad del  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  en distintas condiciones, según diversos autores.

A una determinada presión parcial de oxígeno la conductividad aumenta exponencialmente con la temperatura, con una energía de activación que disminuye al aumentar la presión de oxígeno, siendo de 0.22 eV en oxígeno y 0.25 eV en aire, a altas

temperaturas [49] (Figura 1.7.a), y siendo en todos los casos inferior a la del material dopado  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{O}_{13}$ .

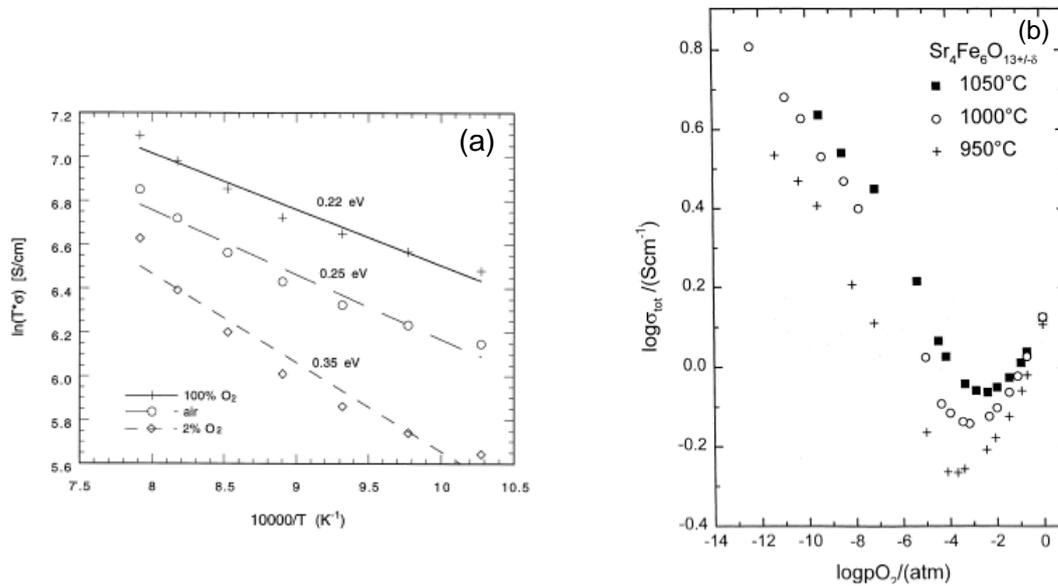


Figura 1.7: Valores de la conductividad de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  en función del inverso de la temperatura [49] (a) y en función de la presión de oxígeno [57] (b).

La dependencia con la temperatura junto con los valores de la energía de activación corresponden a un mecanismo de transporte por salto (*hopping*) de pequeños polarones, típico de este tipo de materiales semiconductores iónicos.

En cuanto al mecanismo de conducción de este material, la concentración de portadores tipo  $p$  y  $n$  depende de la  $p\text{O}_2$  de la atmósfera en la que se encuentre. La conductividad a altas presiones de oxígeno,  $p\text{O}_2 > 10^{-4}$  atm, está dominada por los huecos,  $\sigma \propto p\text{O}_2^{1/4}$  (que se relaciona con una composición de oxígeno  $\delta > 0$ ), y a bajas presiones de oxígeno,  $p\text{O}_2 < 10^{-4}$  atm, dominada por los electrones,  $\sigma \propto p\text{O}_2^{-1/4}$  (que se corresponde con una composición deficiente de oxígeno,  $\delta < 0$ ) [50]. En la Figura 1.7.b, en la que se representa la conductividad frente a la presión parcial de oxígeno, se observan los dos rangos en los que la conductividad está dominada por huecos y electrones,  $\sigma \propto p\text{O}_2^{1/4}$  y  $\sigma \propto p\text{O}_2^{-1/4}$ , respectivamente, para distintas temperaturas [57].

A partir de un ajuste de las dependencias de la conductividad con la  $p\text{O}_2$  a valores extremos de  $p\text{O}_2$  es posible, en algunos casos, determinar la contribución de la conductividad iónica en el rango de  $p\text{O}_2$  intermedio. De este modo se ha conseguido estimar la conductividad iónica a 1000 °C en  $\sigma_{\text{ion}} \approx 0.04$  S/cm [56,57].

### 1.3.2 Estado del arte de la perovskita $SrFeO_{3-\delta}$

#### *Estructura y estabilidad*

Las perovskitas deben su nombre al mineral  $CaTiO_3$  que presenta esta estructura, y está relacionada con la de materiales que presentan propiedades eléctricas muy interesantes como los sólidos piezoeléctricos, ferroeléctricos, ferromagnéticos y los superconductores de alta temperatura. Suelen tener una celda primitiva cúbica, aunque pueden estar distorsionadas y llegar a ser rómbicas. Están constituidas por tres átomos diferentes  $ABO_3$ , en el caso particular en el que nos centraremos serán  $A = Sr$ ,  $B = Fe$  y  $O$ . La manera más sencilla de representar una estructura tipo perovskita (véase el esquema de la Figura 1.8) es una celda unidad cúbica con átomos de un metal del grupo II o un lantánido en las esquinas (posiciones  $A$ , en nuestro caso serán los átomos de Sr, representados en amarillo en el esquema), átomos de oxígeno en el centro de las caras (en blanco) y el metal de transición en el centro geométrico del cubo (posición  $B$ , en este caso el Fe, en negro).

La fase estequiométrica  $SrFeO_3$  es una perovskita cúbica perteneciente al grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ , con un parámetro de red del orden de  $3.851 \text{ \AA}$  [61,62]. Esta estructura, cuando presenta deficiencias de oxígeno, puede mostrar reordenamiento de las vacantes de oxígeno, dando lugar a la fase Brownmillerita  $SrFeO_{2.5}$ . Esta fase presenta estructura rómbica, pertenece al grupo espacial  $Ibm$  y sus parámetros de red son  $a = 5.66850(35)$ ,  $b = 15.5823(8)$  y  $c = 5.52653(32) \text{ \AA}$  [63].

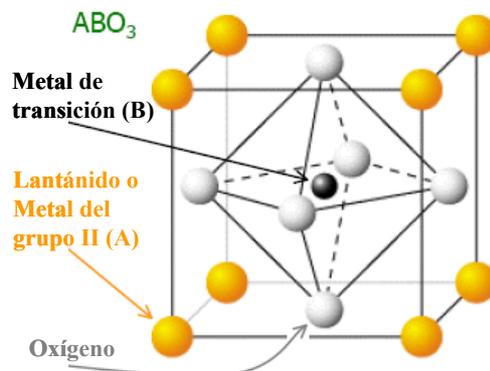


Figura 1.8: Esquema de la estructura perovskita.

*Propiedades de transporte*

El SrFeO<sub>3</sub> presenta conductividad electrónica tipo *p* [64] y conductividad de iones oxígeno [65], en el rango de altas temperaturas y a presiones parciales de oxígeno suficientemente elevadas ( $pO_2 > 10^{-4}$  atm). La conductividad electrónica pasa a ser de tipo *n* a altas temperaturas a  $pO_2 < 10^{-13}$  mbar [66]. La conductividad iónica de este material, ha sido estudiada por diversos autores para muestras cerámicas, presentando valores de aproximadamente 0.8 S/cm a 850 °C [67].

## Capítulo 2

### Metodología

En este capítulo se describen las técnicas y los equipos experimentales utilizados tanto para la deposición de las películas como para la determinación de sus características y propiedades de transporte.

La técnica utilizada para el depósito de las capas ha sido la ablación por láser pulsado (PLD, *Pulsed Laser Deposition*) descrita en el Capítulo 1.

En cuanto a la caracterización de la estructura se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM); para la observación de la morfología superficial de las películas se usaron tanto la microscopía electrónica de barrido (SEM) como la de fuerzas atómicas (AFM), y para la caracterización eléctrica se usó un analizador de impedancias.

#### **2.1 Montaje experimental**

##### *2.1.1 Descripción del equipo de PLD*

Las partes principales del equipo de deposición por láser pulsado (PLD) utilizado en el ICMAB son [3,68,69]:

- Un láser pulsado de estado sólido de Nd: YAG (BMI-Thomson), de longitud de onda fundamental 1064 nm (NIR), con pulsos de 5 ns y con una frecuencia máxima de 10 Hz. Presenta un perfil de energía gaussiano en su sección circular, generando una energía de hasta 1 J/pulso. En este caso se utilizó un triplicador de frecuencia,

obteniendo una longitud de onda de 355 nm (UV) con la que se consiguen 30-40 mJ por pulso. Se focaliza el haz sobre la superficie del blanco (ángulo de incidencia de 45 °) hasta obtener un *spot* de forma elíptica de dimensiones (1.2x0.9 mm) que nos permite obtener densidades de energía de unos 3 J/cm<sup>2</sup>.

- Una cámara de vacío, de forma cilíndrica de 30 cm de altura y 30 cm de diámetro.
- Dos bombas de vacío, una turbomolecular, Alcatel ATP100 (100 m<sup>3</sup>/h a 27000 rpm), y una rotatoria, Alcatel 2002BB (de 2 a 2.4 m<sup>3</sup>/h), conectada a la anterior. La turbomolecular admite la variación de la velocidad de rotación de modo que se puede ajustar el ritmo de bombeo para mantener una determinada presión en la cámara.
- Sistema de control de flujo de gases de entrada en la cámara, mediante una válvula de precisión que permite controlar la presión desde 10<sup>-4</sup> a 10<sup>4</sup> mbar. Por distintas líneas de gas se pueden introducir en la cámara oxígeno (pureza C55 = 99.9995%) y nitrógeno (pureza C50 = 99.999%).
- Portablancos: se utilizaron dos tipos distintos, en uno se fija un único blanco y mediante un sistema de rotación y de translación es posible ajustar la distancia entre blanco y sustrato, y el otro, que no posee este movimiento horizontal, permite fijar hasta seis blancos de 1” de diámetro, imprescindible a la hora de realizar multicapas. El blanco, durante la ablación, rota con una velocidad angular ajustable, con el fin de que el láser no incida varias veces en el mismo punto, lo que provocaría modificaciones de su superficie que pueden influir en el ritmo de ablación y en la probabilidad de *splashing*. Tras un número reducido de experimentos (entre 4 y 5) el blanco se pule para evitar dicho deterioro. El cambio de blancos y el pulido se realizan manualmente.
- Portasustratos, situado aproximadamente en el centro de la cámara y fijado a un sistema que permite pequeños desplazamientos en los tres ejes del espacio (XYZ), con el fin de alinear el sustrato con el eje de la pluma de la ablación y optimizar las condiciones de depósito. En éste se halla colocado un elemento calefactor plano comercial (®Boralectric, con zona caliente de 1” de diámetro), que consiste en una cerámica plana sobre la que hay depositada una espiral de grafito pirolítico recubierto de BN, que permite calentar el sustrato hasta temperaturas de 1500 °C en atmósfera inerte y de hasta 900 °C en 10<sup>-1</sup> mbar de oxígeno. La inercia térmica de este tipo de calefactor es muy baja lo que permite calentar y enfriar a un ritmo de hasta 20 °C/s. Los sustratos se adhieren con pintura de Ag (SPI Supplies) a unas placas de Ni (de 0.2 mm)

que se pueden intercambiar con facilidad manualmente y se colocan en contacto directo con el calefactor.

- *Shutter* o pantalla que se puede desplazar para ser colocada entre el blanco y el sustrato para proteger este último durante la etapa de preablación.
- Controladores de presión y temperatura: La cámara contiene diferentes dispositivos de control tanto de presión como de temperatura. Hay tres sondas de medida de presión que operan en distintos rangos (capacitiva, Pirani y de cátodo frío).

Para la medida de la temperatura se utilizan dos termopares (tipo *K*) situados en diferentes posiciones del portasustratos en contacto directo con el calefactor.

Para mostrar el montaje total del equipo de ablación se presenta una fotografía donde aparecen señaladas las partes principales del equipo utilizado (Figura 2.1 y Figura 2.2):

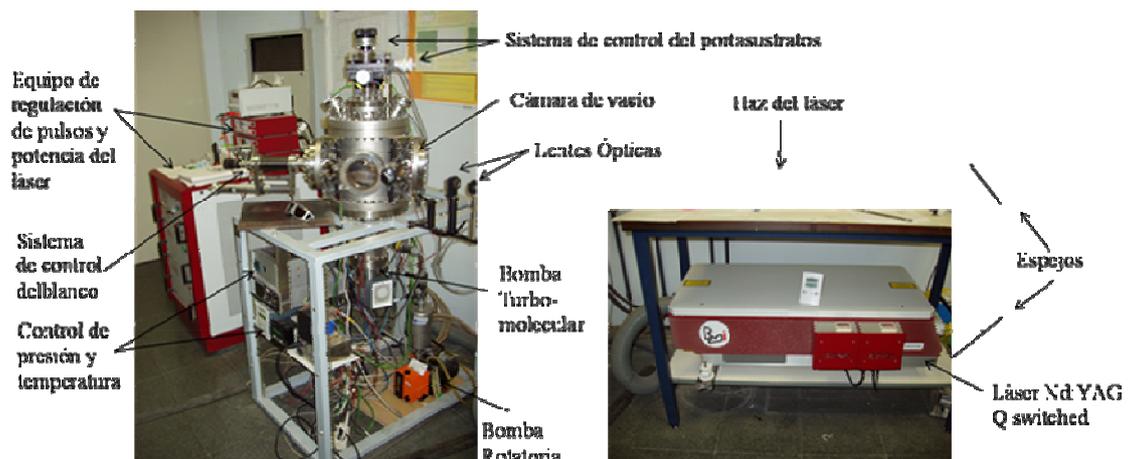


Figura 2.1: Partes principales del equipo de PLD.

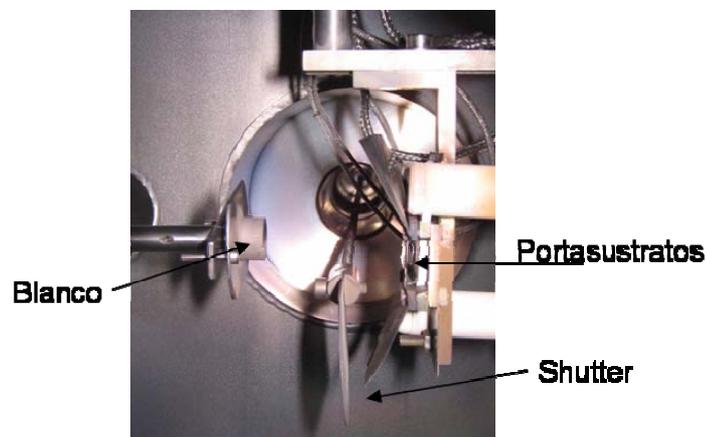


Figura 2.2: Detalle del interior de la cámara.

### 2.1.2 Metodología seguida en el proceso de depósito

El protocolo mantenido para los experimentos de PLD comienza por la preparación de los sustratos. Elegidos los sustratos y preparados (ver sección 2.3) se introducen en la cámara. Una vez alcanzado un vacío de entre  $1-2 \times 10^{-7}$  mbar o inferior, se procede al calentamiento del sustrato, a un ritmo de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , hasta la temperatura de depósito ( $700-800 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Cuando se alcanzada la temperatura de depósito se introduce un flujo constante de oxígeno y se ajusta la velocidad de la bomba turbomolecular hasta obtener la presión deseada para el experimento (típicamente  $10^{-2}$  mbar).

Tras haber alineado el haz láser y comprobado que la energía por pulso es la deseada (mediante un medidor termopila de la casa Ophir serie 32986), se realiza una preablación de 200 pulsos a 5 Hz, para preparar la superficie del blanco manteniendo el *shutter* de tal manera que proteja el sustrato. Tras la preablación, se retira el *shutter* y se realiza la ablación del blanco a un ritmo de disparo de 10 Hz y del número de pulsos deseado. Finalizada la ablación se enfría el sustrato, a  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  en la misma atmósfera de  $\text{O}_2$ . Una vez frío se introduce  $\text{N}_2$  en la cámara para su apertura y extracción de la muestra, que se realiza de forma manual.

Los valores de presión y temperatura obtenidos durante todo el experimento quedan registrados en un PC, utilizado también para el control del láser.

## 2.2 Técnicas de caracterización de las capas

En este apartado se describen brevemente las distintas técnicas utilizadas para el análisis y la caracterización de las capas depositadas.

### 2.2.1 Observación de la morfología superficial de las capas

#### *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

En un Microscopio Electrónico de Barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) un fino haz de electrones de alta energía ( $1.5-20 \text{ KeV}$ ) recorre la superficie de la muestra. El haz incidente provoca una emisión secundaria de electrones desde la superficie de la muestra que es recogida por un detector orientado lateralmente. La

imagen es reconstruida en una pantalla mediante un barrido sincronizado. El contraste en la imagen de electrones secundarios es función de, entre otros parámetros, la conductividad y la topografía de la superficie de la muestra. Mediante la detección de diferentes tipos de emisiones desde la muestra, pueden obtenerse distintos tipos de contraste de imagen: electrones retrodispersados (el contraste depende del número atómico  $Z$  promedio y permite observar variaciones en la composición química), electrones Auger (AES), rayos X (EDS o WDS). La resolución lateral de la imagen es del orden de 30-100 Å. El aumento puede variar desde 10 hasta 100.000 aumentos. Debido a la baja apertura angular del haz incidente se consigue una gran profundidad de campo en la imagen final. La preparación de las muestras es innecesaria para el caso de materiales conductores que permitan la descarga de los electrones incidentes. Para las muestras aislantes se deposita sobre la superficie una fina capa de un material conductor (Au, grafito) que no altere la topografía. El microscopio SEM utilizado en este trabajo es un HITACHI S-570 (Servei de Microscopía de la UAB).

#### *Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)*

Se ha utilizado microscopía AFM (*Atomic Force Microscopy*) mediante un equipo de la marca Molecular Imaging, modelo PicoSPM, de los Servicios Científico-Técnicos del ICMAB (CSIC). En modo contacto la punta está montada al final de una palanca flexible, realizando barridos rastreando la superficie de la muestra. La flexión de la palanca, debida a la interacción entre la punta y la superficie, es traducida en una señal eléctrica, revela la topografía de la muestra con una gran resolución en  $z$  (0.1 Å) y permite visualizar la presencia de escalones en la superficie u otras variaciones topográficas locales con dimensiones del orden de magnitud atómico, que no son observados mediante SEM.

#### *2.2.2 Análisis de la composición*

##### *Microsonda electrónica (WDS)*

El principio físico en el que se basa esta técnica es semejante al del SEM. La diferencia radica en que la emisión de rayos X generada por la incidencia del haz de electrones se dispersa angularmente según la longitud de onda (*Wavelength Dispersive*

*Spectroscopy, WDS*), mediante difracción sobre diferentes tipos de cristales. De este modo es posible obtener un espectro de emisión de la muestra para el análisis de su composición elemental. La precisión de esta técnica es de 1% en composición y su poder resolutivo 6-30 eV. Permite análisis cuantitativo de elementos ligeros a partir del Be ( $Z > 4$ ). Su mayor sensibilidad (300-500 ppm) permite la disminución de la energía del haz incidente, reduciendo el volumen de la excitación de la muestra, pudiéndose realizar análisis cuantitativos sobre zonas de menor volumen. En el caso de películas delgadas (o materiales estratificados) es posible variar la energía del haz incidente para obtener una menor o mayor penetración en el material, que mediante la aplicación de un modelo específico (*software* STRATA) permite obtener información sobre la composición química y espesor de la película.

Las muestras de este trabajo fueron analizadas con una microsonda Cameca SX-50 (Serveis Científico-Tècnics UB).

### 2.2.3 Caracterización estructural

#### *Difracción de rayos X en modo $\theta-2\theta$*

Se basa en el principio físico de que un haz monocromático de rayos X que incide formando un ángulo  $\theta$  respecto a la familia de planos cristalográficos ( $hkl$ ) será difractado a un ángulo  $2\theta$  respecto a la dirección del haz incidente, como si se tratase de una reflexión, solamente si  $\theta$  verifica la condición de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente (1.5406 Å para la  $K_{\alpha 1}$  del Cu);  $d_{hkl}$  la distancia entre los planos ( $hkl$ ) y  $n$  el orden de reflexión.

Para el estudio de las muestras en polvo o materiales policristalinos se utiliza, normalmente, un difractómetro de polvo con geometría de Bragg-Brentano, en la que se varían de modo sincronizado el ángulo de incidencia sobre la muestra ( $\omega$ ) y el ángulo de difracción ( $2\theta$ ) en el que se sitúa un detector, de modo que en todo momento  $\omega = 2\theta/2$ . Se obtiene así un espectro discreto de reflexiones correspondientes a las familias de planos paralelos a la superficie de la muestra. El análisis de este espectro permite la identificación de especies cristalinas presentes en la muestra (disponibles en bases de

datos ASTM). Análisis más precisos del perfil de difracción permiten la medida de parámetros estructurales.

Para realizar estas medidas se utilizó un difractómetro RIGAKU ROTAFLEX de ánodo rotatorio de 12 kW y monocromador de Ge (Servicios Científico-Técnicos del ICMAB-CSIC).

En el caso de muestras con orientación preferencial, como es el caso típico de capas delgadas, la relación de intensidades de los picos de un diagrama de difracción se aleja notablemente de la descrita en las fichas ASTM, que corresponden a muestras en polvo y, por tanto, con una distribución equiprobable de orientaciones entre todos los granos cristalinos. En películas delgadas epitaxiales sólo se observan las reflexiones correspondientes a una única familia de planos ( $hkl$ ) paralela a la superficie del sustrato.

#### *Análisis de textura por difracción de rayos X*

Para el estudio de las orientaciones preferenciales en capas delgadas texturadas mediante difracción de rayos X se utilizó un equipo Philips MRD, con óptica paralela, dotado de goniómetro de texturas (radiación  $K_{\alpha}$  del Cu sin monocromador) de los Serveis Científico-Técnicos UB.

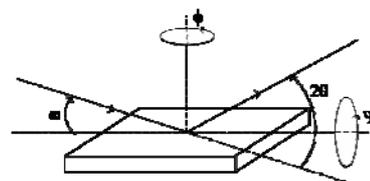


Figura 2.3: Esquema de la disposición de los ángulos de un goniómetro de texturas.

En este tipo de goniómetro se pueden realizar movimientos, de modo independiente, según los ángulos de incidencia ( $\omega$ ), el ángulo de difracción ( $2\theta$ ), una rotación en torno al eje perpendicular a la muestra ( $\phi$ ) y una rotación ( $\psi$ ) en torno a un eje que forman la intersección del plano de la muestra y el plano de difracción (formado por los haces incidentes y difractado), sobre un círculo de Euler abierto. Con este instrumento pueden realizarse los siguientes tipos de barridos que nos permiten obtener información sobre la textura de las películas:

*Curvas rocking:* Una curva *rocking* es la medida de la intensidad de una reflexión *hkl* manteniendo  $2\theta$  constante, en función del ángulo de incidencia  $\omega$ . Permite obtener la distribución de orientaciones de los planos (*hkl*). Se han realizado en todas las capas, ya que poseen una fuerte orientación con respecto al sustrato.

*Barridos asimétricos:* Para realizar estudios con mayor precisión, se recurre a barridos de los diferentes ángulos  $\phi$ ,  $\omega$  y  $\theta$  sobre reflexiones asimétricas para lo que es necesaria una óptica paralela:

- *$\phi$ -scans:* Se mide una reflexión *hkl* manteniendo  $2\theta$  constante,  $\omega = \theta$  y  $\Psi \neq 0$ , en función del ángulo de rotación en torno al eje perpendicular a la muestra,  $\phi$ . Permite comprobar la simetría y textura en el plano de la muestra.
- *Mapas del espacio recíproco:* Se pueden construir mapas de áreas del espacio recíproco si se realizan series de barridos  $\omega/2\theta$  con un *offset* de  $\omega$  entre cada barrido, siendo la configuración típica  $\omega \neq \theta$  y  $\Psi = 0$ . La intensidad se dibuja en un gráfico bidimensional y permite observar las reflexiones existentes en una región del espacio recíproco que se usan para determinar los parámetros de red y el grado de tensión en las películas.

#### *Medida del espesor por reflectometría, XRR*

El método de reflectometría de rayos X (*X-Ray Reflectometry*, XRR) se realiza midiendo la intensidad de los rayos X reflejados por una muestra en función del ángulo de incidencia, cuando se satisface la condición  $\omega = 2\theta/2$ . Los ángulos típicos para estas medidas están entre  $0^\circ$  y  $5^\circ$  en  $\theta$ . La reflexión en la superficie y las interfases se debe a las diferentes densidades electrónicas en las distintas capas, que corresponden a diferentes índices de refracción en la óptica clásica. Para ángulos incidentes  $\theta$  por debajo del ángulo crítico,  $\theta_c$ , se produce reflexión total externa. El ángulo crítico para la mayoría de los materiales es menor de  $0.4^\circ$ . Por encima de  $\theta_c$  las reflexiones de las distintas interfases interfieren dando lugar a un perfil de interferencias. El periodo de las franjas de interferencia está relacionado con el espesor de las películas, mientras que la caída en la intensidad de la envolvente está relacionada con la rugosidad de las diferentes interfases. La reflexión se puede analizar usando la teoría clásica de Fresnel.

El máximo de interferencia de orden  $m$  para una diferencia de camino  $\Delta = m\lambda$ , se produce para un ángulo  $\theta_m$  si:

$$m\lambda = \Delta \approx 2d\sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2} \Leftrightarrow \theta_m^2 \approx m^2 \frac{\lambda^2}{4d^2} + \theta_c^2 \quad (2.2)$$

De donde se puede obtener directamente el espesor:

$$d^2 = \frac{\lambda^2 \cdot m^2}{4(\theta_m^2 - \theta_c^2)} \quad (2.3)$$

Si se miden un número suficiente de máximos (y mínimos) para diferentes valores de  $m$  es posible determinar el espesor con una precisión mayor a 1 Å.

### *Microscopía electrónica de transmisión (TEM) en baja y alta resolución (HREM)*

La microscopía TEM (*Transmission Electron Microscopy*) es una técnica que permite investigar la estructura de sólidos a una escala nanométrica con un microscopio de baja resolución (120 keV) y hasta resolución atómica con un microscopio de alta resolución (hasta 3 MeV).

Un microscopio TEM dirige un haz de electrones hacia una muestra muy delgada (previamente adelgazada). Una parte de los electrones son retrodispersados o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Puede trabajar en modo de difracción (enfoque sobre el plano de Fourier) obteniéndose una figura de reflexiones equivalente a la sección de la red recíproca de la muestra en ese plano, o bien, en modo imagen (enfoque sobre el plano de Gauss).

A partir de la imagen de difracción es posible investigar la microestructura de la zona del sólido iluminada, a la vez que orientarla y seleccionar determinadas reflexiones mediante diafragmas de apertura que darían lugar a diferentes tipos de contraste en la imagen (imagen en campo claro, campo oscuro). Las imperfecciones en la red cristalina de la muestra producidas por dislocaciones, defectos de apilamiento, inclusiones o precipitados, producen contrastes en la imagen que permiten su visualización.

En el modo de alta resolución (*High Resolution Electron Microscopy*, HREM) es posible obtener imágenes por interacción de varios haces de electrones (seleccionados mediante el diafragma de apertura en el plano de Fourier) que en

determinadas condiciones permiten establecer una correspondencia con la estructura real del material a escala atómica.

Las muestras analizadas deben tener un espesor de entre 100 y 10 Å, dependiendo de si se trabaja en baja o alta resolución, y ello exige un método especial de preparación.

Las medidas HREM fueron llevadas a cabo en un microscopio JEOL 4000EX (400 KeV), gracias a la colaboración establecida con el grupo del Prof. G. Van Tendeloo del EMAT, Amberes. Posee una resolución de 0.17 nm y está dotado con un goniómetro de entrada que permite inclinaciones de hasta 20° (en dos direcciones ortogonales) y con un sistema de imagen que permite magnificaciones directas de hasta 20.000.000 aumentos.

#### 2.2.4 *Transporte eléctrico*

*Medida de la resistencia eléctrica en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno*

Para la realización de la medida de la resistividad en corriente AC de las capas se utilizó un analizador de impedancias HP4192 con el que se realizan barridos en frecuencia, de 5 Hz a 13 MHz, a temperatura y atmósferas controladas.

El voltaje de oscilación escogido fue de 30 mV (bias = 0 V) y, con éste, el límite de impedancia que se puede medir está en 1 MΩ.

Se realizan medidas a 2 puntas pintando dos contactos alargados y paralelos sobre las muestras (cuadradas o rectangulares). Los contactos, pintados con pintura de Pt (Demetron) o Ag (SPI Supplies), se curaron siguiendo un proceso análogo al de la curación de la plata en el pegado de los sustratos descrito en el apartado 2.3.

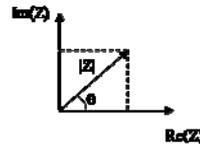
La muestra se sitúa en un horno tubular cuya temperatura se varía de ambiente a 800 °C, tomando medidas a intervalos de 100 °C en calentamiento, y de 50 °C en enfriamiento, dejándola estabilizarse 20-30 min antes de cada medida, y en el que se introduce un flujo controlado de gases (1 atm de O<sub>2</sub> o Ar). Se realizan ciclos sucesivos de calentamiento-enfriamiento y se alternan las distintas atmósferas.

El esquema del equipo que se encuentra en el laboratorio es:



Figura 2.4: Partes del equipo de impedancias.

El fundamento de la técnica de espectroscopia de impedancias [70] se basa en el estudio de la respuesta del material en observación a una corriente alterna de una determinada frecuencia.



$$\begin{aligned} v(t) &= V_m \sin(\omega t) \\ i(t) &= I_m \sin(\omega t + \theta) \end{aligned} \Rightarrow Z(\omega) = \frac{v(t)}{i(t)} = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) \quad (2.4)$$

siendo  $Z$  la impedancia del sistema,  $\omega$  la frecuencia y  $\theta$  la diferencia de fase entre el voltaje y la intensidad de corriente.

Así, de la representación en el plano complejo de la parte imaginaria de  $Z$  frente a la parte real, se asocia a la muestra un circuito equivalente, y de ahí es posible interpretar físicamente las características de la muestra.

Un ejemplo de algunos circuitos equivalentes típicos y sus representaciones en el plano complejo correspondientes son:

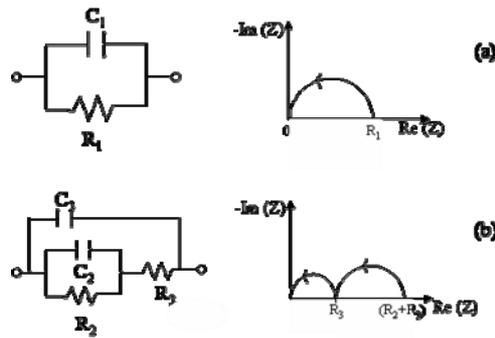


Figura 2.5: Circuitos equivalentes.

En la Figura 2.5.a aparece un circuito RC simple y el diagrama correspondiente, con frecuencia creciente en la dirección que indica la flecha. Es un semicírculo con extremos en el origen y en el valor de R y con máximo a una frecuencia  $\omega_M = 1/(RC)$ . En la Figura 2.5.b se muestra un doble circuito RC al que le corresponde un doble arco separado siempre que se cumpla  $R_3C_3 \ll R_2C_2$ .

La impedancia para un circuito RC simple en paralelo, que corresponde al arco mostrado en la Figura 2.5.a, es:

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - i \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}; |Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + \omega^2 C^2 R^2}}; \theta = \arctg(\omega CR) \quad (2.5)$$

siendo C la capacitancia del condensador del circuito equivalente y R la resistencia del circuito equivalente.

Para frecuencias muy bajas,  $\omega \ll 1/(RC)$ ,  $|Z| \rightarrow R$  y la fase  $\theta \rightarrow 0$ , y a medida que la frecuencia aumenta el módulo disminuye y la fase aumenta, completándose el arco. Para frecuencias altas  $\omega \gg 1/(RC)$ , el módulo se hace cero y la fase  $90^\circ$ . Para obtener el valor de R basta con determinar el punto donde la extrapolación del arco corta el eje de abscisas a bajas frecuencias.

Los espectros de impedancia obtenidos fueron analizados mediante el programa de ajustes Zview 2.

Mediante este tipo de medidas se puede diferenciar entre respuestas debidas a las características intrínsecas del material o las debidas a las presencia de fronteras o de los contactos, ya que típicamente los mecanismos asociados a ambos procesos presentan valores de RC bien diferenciados.

Una vez obtenida la resistencia de la película se calcula su conductividad asumiendo una distribución homogénea de la corriente en todo el espesor de la película según la expresión:

$$\sigma = \frac{d}{e \cdot l} \cdot \frac{1}{R} \quad (2.6)$$

donde  $d$  es la distancia entre los contactos,  $l$  su longitud,  $e$  el espesor de la capa y  $R$ , la resistencia medida de la película (Figura 2.6).

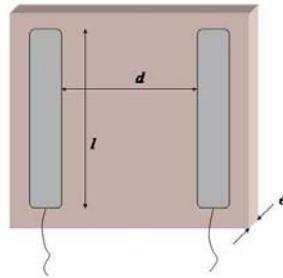


Figura 2.6: Dibujo de los contactos realizados en las películas.

## 2.3 Sustratos y blancos

### 2.3.1 Tipo de sustratos

Los sustratos utilizados, escogidos por su afinidad estructural desde el punto de vista químico y de parámetros de red, fueron principalmente SrTiO<sub>3</sub> (001), LaAlO<sub>3</sub> (012) y NdGaO<sub>3</sub> (110) suministrados por Crystal GmbH. La estructura de estos sustratos es tipo perovskita, con un parámetro de red muy similar al parámetro de la perovskita relacionada con el SFO, y en las orientaciones escogidas el plano de corte del sustrato presenta una red cuadrada (o casi cuadrada).

El desajuste en la interfase entre la capa y el sustrato, como se mostraba en la (1.1, vendrá dado por la relación entre los parámetros de red de capa y sustrato respectivamente. Así, para los sustratos estudiados:

- SrTiO<sub>3</sub> (STO) de orientación (001): perovskita cúbica con  $a = 0.3905$  nm. Considerando la orientación en el plano de modo que  $a$  y  $c$  son paralelos a la dirección [110] del sustrato, y comparando  $a/2$  y  $c$  con  $\sqrt{2} \cdot a_{\text{STO}}$ , se obtiene  $\delta_a = -0.52\%$  y  $\delta_c = -0.89\%$  respecto a los parámetros del material Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub> masivo ( $a = 1.1103$  nm y  $c = 0.5572$  nm) [47]. De manera equivalente se podría comparar directamente con el parámetro del sustrato, un parámetro de red medio de la

película, en la dirección [102], que sería la distancia entre planos (201) ( $d_{201} = 0.39327$  nm [47]). De esta forma se obtiene  $\delta_{201} = -0.7\%$ .

- $\text{NdGaO}_3$  (NGO) de orientación (110): perovskita rómbica cuyos parámetros de red son  $a = 0.5424$  nm,  $b = 0.5501$  nm y  $c = 0.7701$  nm, de modo que el plano (110) define una red rectangular con parámetros  $a_c = 0.3863$  y  $b_c = 0.3854$  nm, de los que se obtiene un desajuste  $\delta_{201-a} = -1.8\%$  y  $\delta_{201-b} = -2.0\%$ .
- $\text{LaAlO}_3$  (LAO) de orientación (012): perovskita trigonal con parámetros de red  $a = c = 0.3789$  nm y  $\alpha = \beta = \gamma = 90.12^\circ$ , de los que se obtiene  $\delta_{201} = -3.6\%$ .

De esta manera el desajuste entre el sustrato y la película hará que las películas crezcan con compresión en el plano  $a$ - $c$  de la estructura, como se muestra en el esquema de la Figura 2.7.

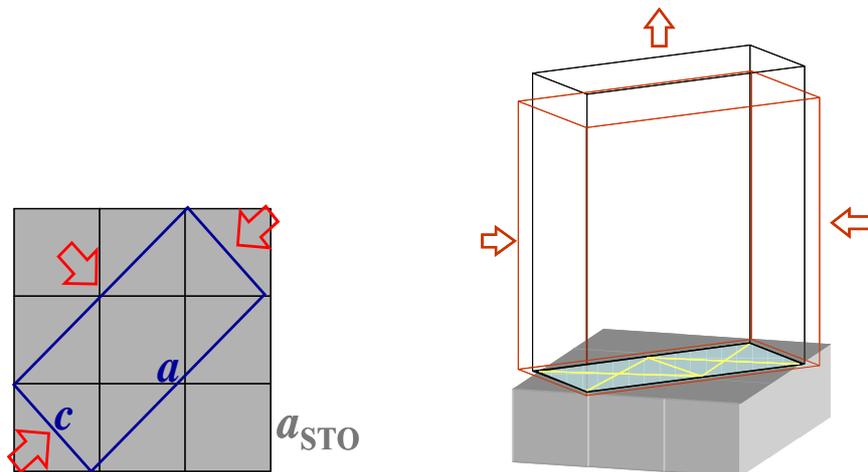


Figura 2.7: Crecimiento de las capas con tensión biaxial sobre un sustrato de STO, visto en el plano y en volumen.

Los sustratos utilizados tienen normalmente dimensiones de 5x5x0.5 mm. La limpieza de los mismos se realiza en un baño de acetona en ultrasonidos, un secado con un flujo de  $\text{N}_2$  y mediante observación con microscopio óptico nos cercioramos de que no quedan restos de suciedad. Posteriormente el sustrato se adhiere, mediante pintura de Ag, al portasustratos de Ni y se introduce en un horno tubular a 200 °C durante 2 h para el curado de la plata. Una vez enfriado se introduce en la cámara de depósito.

### 2.3.2 Preparación y caracterización de los blancos

Se prepararon blancos cerámicos de SFO mediante reacción en estado sólido a partir de una mezcla estequiométrica de  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que fue molida, sometida a una presión uniaxial y sinterizada en aire a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  siguiendo el método descrito en la literatura [55]. Se prepararon varias pastillas en forma de discos de 12 mm de diámetro y entre 5-7 mm de espesor.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de los blancos confirma la completa formación de la fase rómbica (grupo *Iba2*) de acuerdo con los resultados de Yoshiasa *et al.* [47]. En la Figura 2.8 se representa el patrón de difracción del blanco junto con un diagrama de difracción experimental de una cerámica de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  (fuente de datos ICSD 63621) entre los que puede observarse la coincidencia tanto en la posición de los picos como, de modo aproximado, en sus intensidades relativas.

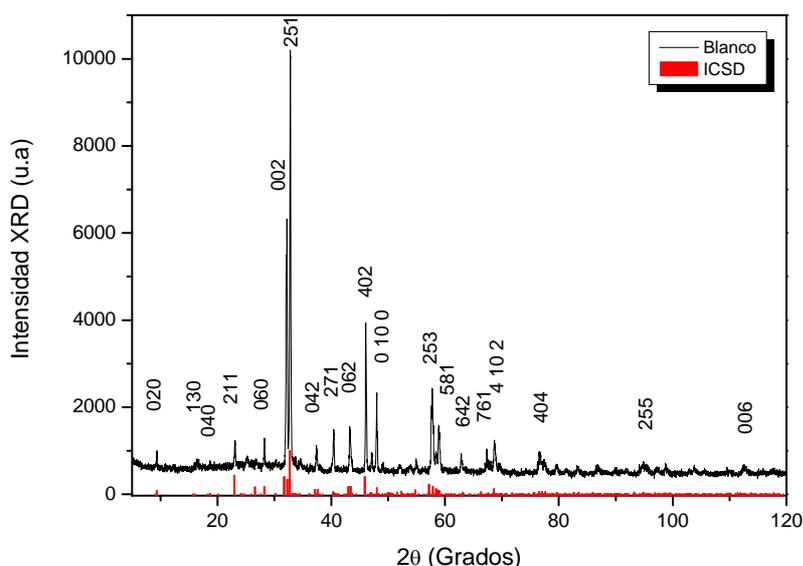


Figura 2.8: Patrón de difracción de la cerámica blanco junto al patrón teórico del SFO.

Mediante espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP) se comprobó que la composición del blanco era la esperada. En la Tabla 2.1 puede observarse los resultados obtenidos por ICP realizado en los *Serveis Científico-Tècnics* de la UB, para una pastilla cerámica de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ . En la última columna aparecen los datos normalizados a 4.00 átomos de Sr, a los que le corresponde Fe  $5.98 \pm 0.26$  y 12.83

de O, lo que concuerda, dentro del límite de error, con la estequiometría esperada  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ .

Elemento	% peso	Desviación estándar ( $\sigma$ )	% mol	Fórmula (Sr $\equiv$ 4,00)
Sr	39.39	0.26	17.54	4.00
Fe	37.54	0.26	26.22	5.98
O	23.07	-	56.24	12.83

Tabla 2.1: Resultados de ICP de la pastilla cerámica usada como blanco.

El blanco de  $\text{SrFeO}_3$  fue preparado igualmente por reacción en estado sólido, mediante una mezcla estequiométrica de  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que fue molida, sometida a una presión uniaxial de 5 t. La sinterización se realizó en varios pasos, a diferentes temperaturas y con distintos ritmos de enfriamiento en los estados intermedios de prensado. Se comenzó el sinterizado de la primera pastilla en aire a 1000 °C durante 15 h y a 300 °C/h, una vez molida la muestra y vuelta a prensar se sinterizó a 1100 °C en aire durante 24 h a 100 °C/h, otra vez se repitió este paso, y por último se sinterizó la muestra a 1000 °C durante 6 h a un ritmo de calentamiento y enfriamiento de 100 °C/h. Se prepararon varias pastillas en forma de discos de 12 mm de diámetro y entre 5-7 mm de espesor.

Para la preparación de multicapas con  $\text{SrTiO}_3$  se utilizó un sustrato monocristalino de STO como blanco sin ninguna preparación adicional.

## **Capítulo 3**

# **Preparación de películas de $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ y caracterización estructural y morfológica**

### ***3.1 Condiciones de depósito de las películas***

Como se ha indicado con anterioridad, la técnica utilizada para la preparación de las capas fue la ablación por láser pulsado (la descripción de esta técnica así como las características del dispositivo experimental usado se encuentran detallados en poscapítulos 1 y 2).

Los principales parámetros que se variaron para optimizar el depósito de las películas de SFO fueron la temperatura del sustrato y la presión parcial de oxígeno dentro de la cámara durante el depósito. En la Tabla 3.1 se muestra una lista de las películas obtenidas así como de las condiciones utilizadas para el depósito sobre los distintos sustratos empleados, principalmente: STO, LAO y NGO.

Respecto a la energía del láser se mantuvieron para todos los experimentos las condiciones estándar descritas en el Capítulo 2, que corresponden a una longitud de onda de 355 nm, una frecuencia de repetición de 10 Hz, una energía de 25 mJ por pulso, un tamaño del haz focalizado en el blanco de 1.2x0.9 mm y con una densidad de energía de aproximadamente 2.9 J/cm<sup>2</sup> por pulso.

La distancia entre el blanco y el sustrato típica fue de 40 mm para la mayoría de las muestras (excepto en el caso de las muestras indicadas con \* para las que fue de 49 mm).

Las muestras cuyo nombre sólo se diferencia en la letra final sólo se distinguen en el sustrato sobre el que fueron depositadas, siendo las condiciones de depósito idénticas, al haber sido realizadas en el mismo experimento.

Muestra SRFE:	Sustrato	Condiciones de depósito			Muestra SRFE:	Sustrato	Condiciones de depósito									
		Pres. O <sub>2</sub> (10 <sup>-2</sup> mbar)	Temp. (°C)	Nº de pulsos			Pres. O <sub>2</sub> (10 <sup>-2</sup> mbar)	Temp. (°C)	Nº de pulsos							
01	STO	10	700	3000	43N	NGO	1	750	1200							
02			750		44s	STO	0,0008		3000							
03			800		45M	MgO	1		3000							
04			650		46N	NGO			1000							
05 A / B	STO / YSZ	18	750	3000	47s / L	STO / LAO	1	750	1000							
06 A / B			750		48s / L				2000							
07 A / B			780		49s / L				3000							
08 A / B			750		50s / L				15000							
09 A / B			5,8		750				3000	51s / L	STO	1	750	9000		
10 A / B										3				52s / L	6000	
11 A / B														1,8	53s	250
12 A / B															54s	500
13 A / B	0,65	750	3000	55s	STO	1	750	1250								
14 A / B		1		780				56s	2500							
15 A / B	STO / YSZ	1	700	3000	57s	STO	1	750	3000							
16 A / B			750	9000	58s				1000							
17 A / B	STO / LAO	1	750	3000	59s	STO	1	750	1000							
18 A / B*					3000				60s	5000						
19 A / B	Zafiro/ NGO	1	750	3000		61s	STO	1	750	5000						
20s / L	STO / LAO				6000	62s				3000						
21s / L		12000	63s	1000												
22s	STO	1	750	3000	64N	NGO	1	750	1000							
23	(STO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )				3000				65N	3000						
25SA/CA	(STO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/ (CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1	750	9000	66N	NGO	1	750	5000							
26s	STO				12000				67Y	YSZ	3000					
27L / N	LAO / NGO	1	750	3000	68SN	STO:Nb	1	750	3000							
28L / N					6000				69s	STO	500					
29L / N					9000				70N	NGO	3000					
30L / N					12000				71s	STO	3000					
31s	STO	1	750	2000	72SN	STO:Nb	1	750	5000							
32L / N	LAO / NGO				2000				73s	STO	3000					
33s	STO	1	750	1000	74s	SRO/STO	1	750	10000							
34L / N	LAO / NGO				1000				75SP	SFP/STO	3000					
35s	STO	1	750	3000	76s2	STO (110)	1	750	3000							
36N	NGO				3000				77s	STO	1500					
37N		1500	78 a / b	YSZ:(110) / YSZ (111)	5000											
38s	STO	1	750	3000	79N / M	NGO / MgO	1	750	5000							
39s		0,29		3000	80N				3000							
40s		0,46		3000	81N				NGO	1	750	15000				
41s		0,011		3000	82N							12000				
42s		0,0026		3000	83N							500				

Tabla 3.1: Condiciones de depósito de las películas.

### 3.1.1 Influencia de la presión de depósito

Con el objetivo de analizar la posible influencia de la presión de oxígeno ( $p\text{O}_2$ ) durante el depósito, se prepararon una serie de muestras a distintas presiones y se analizó su estructura mediante difracción de rayos X (XRD).

A una temperatura constante de  $750\text{ }^\circ\text{C}$  se depositaron películas con el mismo número de pulsos a diferente  $p\text{O}_2$ , entre  $8 \times 10^{-6}$  y  $2 \times 10^{-1}$  mbar (presión que se mantuvo durante el enfriamiento). En la Figura 3.1 se muestran los patrones de XRD de las películas depositadas.

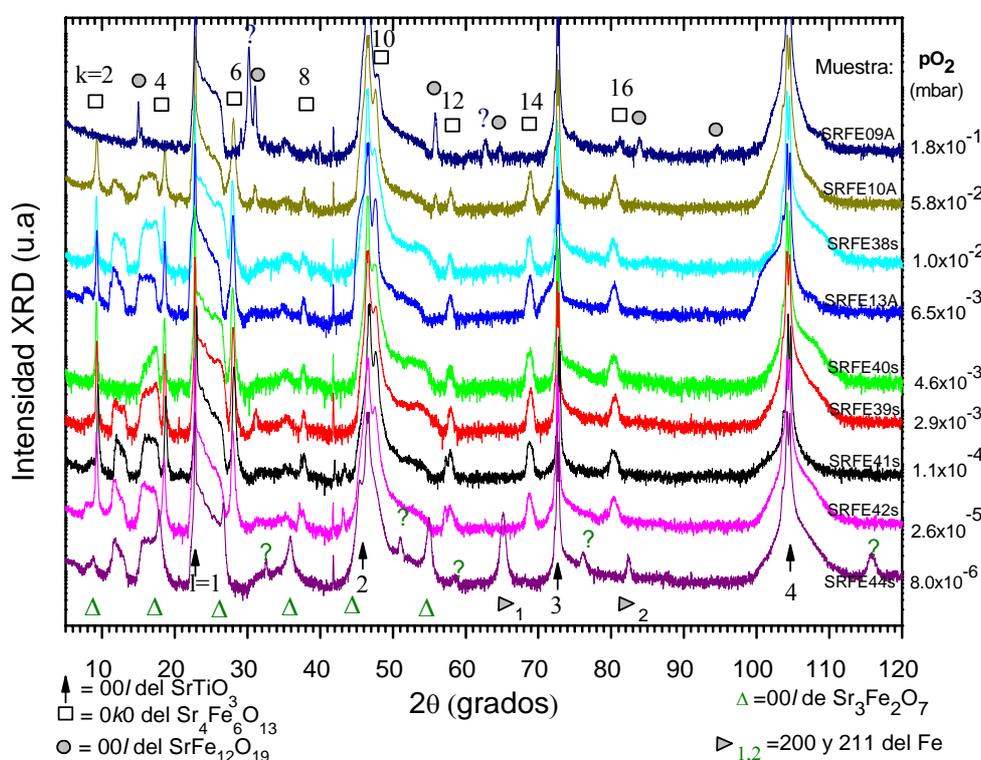


Figura 3.1: Diagrama de XRD donde se observa el efecto de la presión de oxígeno.

En todas las muestras se observan mayoritariamente las reflexiones  $0k0$  del SFO, desde el  $k = 2$  hasta  $k = 16$ , indicados con un cuadrado en la figura, además de las  $00l$  del sustrato de STO, señaladas con una flecha, desde  $l = 1$  a 4. No se observan reflexiones de SFO correspondientes a otras orientaciones, lo que indica que el material SFO presenta una orientación preferencial con su eje  $b$  perpendicular a la superficie. Las altas  $p\text{O}_2$  favorecen la formación de la hexaferrita  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  de orientación  $00l$ , señalada con círculos, de acuerdo con resultados anteriores reportados en la literatura para películas de ferritas de Sr obtenidas por PLD [71]. La intensidad de los picos de

difracción de esta fase se reduce gradualmente y aumenta la de la fase de SFO *b*-orientado al ir disminuyendo la  $pO_2$ . A presiones de entre  $1 \times 10^{-2}$  y  $2.6 \times 10^{-5}$  mbar de  $O_2$  aparece únicamente la fase pura SFO. La intensidad de los picos de difracción de la fase *b*-orientada se mantiene a bajas  $pO_2$ , desapareciendo cuando no se introduce oxígeno en la cámara (presión residual de  $8.0 \times 10^{-6}$  mbar a  $750$  °C). A esta presión se observa la orientación  $00l$  de la fase Ruddlesden Popper  $Sr_3Fe_2O_7$ , además de algunas reflexiones correspondientes a Fe metálico y otras fases sin identificar. Los picos anchos que aparecen a  $2\theta = 12^\circ$  y a  $16^\circ$  son debidos a un efecto instrumental en el difractómetro utilizado (debido a la elevada intensidad del haz difractado por el sustrato monocristalino).

La fase SFO con orientación *b* perpendicular es estable, por consiguiente, en un amplio rango de  $pO_2$  entre  $1 \times 10^{-5}$  y  $3 \times 10^{-2}$  mbar, donde no se observan diferencias apreciables en la posición de las reflexiones  $0k0$  del SFO. En la Figura 3.2 se representa el parámetro de red, *b*, calculado aplicando la ley de Bragg (1.1) a las reflexiones  $0\bar{1}40$  y  $0\bar{1}60$  de los patrones de XRD representados en la Figura 3.1. Se observa una muy ligera variación del parámetro de red *b* ( $\sim 4\%$ ) en función de la  $pO_2$  de la cámara, aumentando a medida que la presión disminuye. Estas variaciones son debidas principalmente a la diferencia de espesores de las películas, tal y como se mostrará en el apartado 3.2.4.

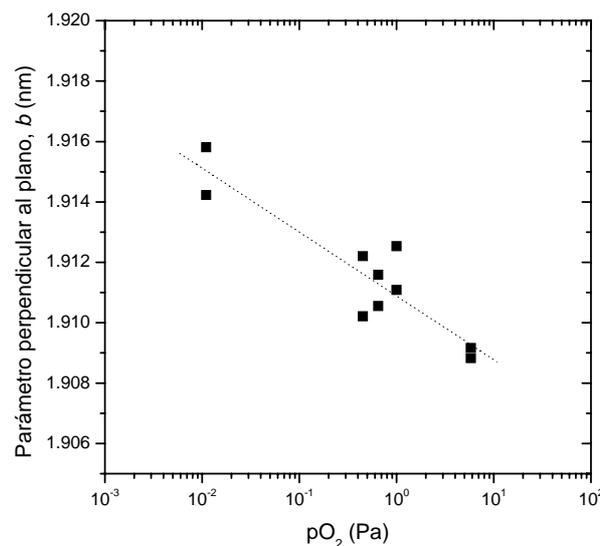


Figura 3.2: Parámetro de red *b* en función de la  $pO_2$  de depósito.

A partir de esta serie se determinó el valor óptimo de la presión de oxígeno en  $1 \times 10^{-2}$  mbar.

### 3.1.2 Variación con la temperatura del sustrato

Una vez seleccionada la presión parcial de oxígeno de la cámara, se realizaron experimentos a distintas temperaturas de sustrato con el fin de determinar las condiciones óptimas de depósito.

La temperatura del sustrato se varió entre 700 y 800 °C, manteniendo la presión de oxígeno constante a  $1 \times 10^{-2}$  mbar. La Figura 3.3 muestra los patrones de difracción para tres muestras depositadas a 700, 750 y 780 °C sobre STO. Hasta 750 °C se observa una mayor intensidad de las reflexiones  $0k0$  de las películas (picos que además se hacen más estrechos) que correspondería a una mejora en la calidad cristalina de la película, mientras que a 780 °C ya no se observan diferencias apreciables.

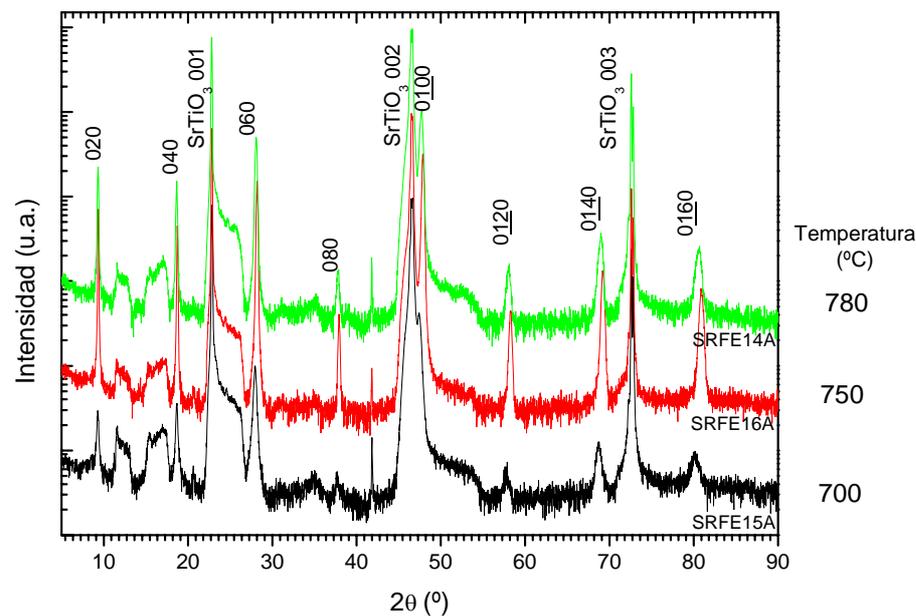


Figura 3.3: Diagrama de XRD donde se observa el efecto de la temperatura.

A partir de estos experimentos se escogieron como condiciones de trabajo óptimas una temperatura de sustrato de 750 °C y una presión parcial de oxígeno de  $1 \times 10^{-2}$  mbar, tanto para las películas obtenidas sobre STO como para los demás sustratos utilizados.

## 3.2 Caracterización composicional, estructural y morfológica

### 3.2.1 Epitaxia de las capas

En la Figura 3.4.a se muestra el diagrama de XRD<sup>ii</sup> de una película de unos 180 nm de espesor (9000 pulsos) de SFO, obtenida en condiciones de depósito estándar ( $10^{-2}$  mbar, 750 °C) sobre un sustrato de STO [72]. Únicamente aparecen las reflexiones  $0k0$  de la capa, además de los picos correspondientes al SrTiO<sub>3</sub> 001, lo que indica que el eje  $b$  del SFO está orientado perpendicularmente al plano del sustrato, tal y como se había comentado en el apartado 2.3. La Figura 3.4.b muestra una curva *rocking* de la reflexión 060 ( $2\theta$  fijo  $\approx 28^\circ$ ), que se corresponde con la distribución de orientaciones de los dominios cristalinos con el eje  $b$  perpendicular al plano del sustrato. La anchura a media altura (FWHM) es de unos  $0.3^\circ$ , lo que prueba el alto grado de orientación de la película. Nótese que típicamente la anchura instrumental para las condiciones de la medida es inferior a  $0.05^\circ$ .

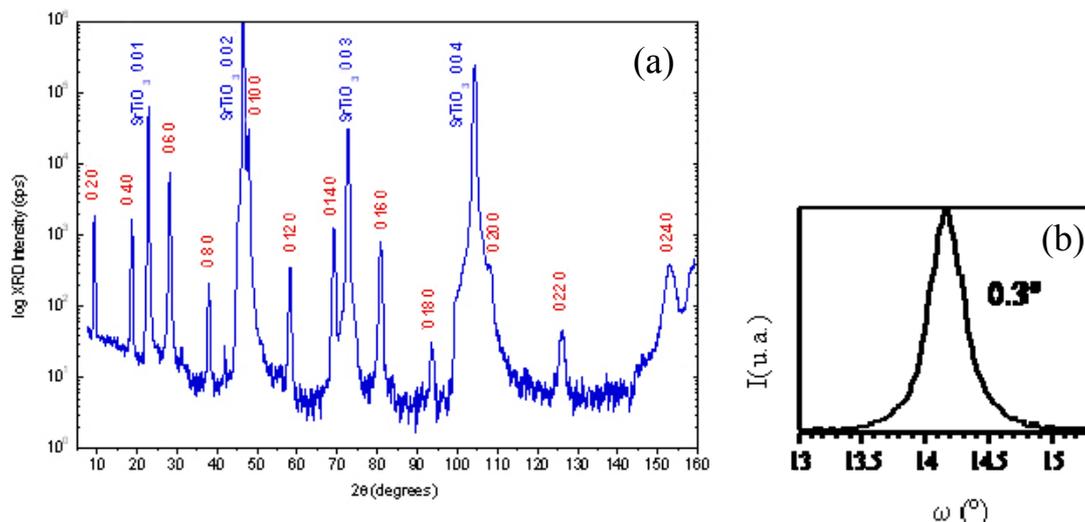


Figura 3.4: a) Diagrama de XRD  $\theta$ - $2\theta$  y b) Curva *rocking* de la reflexión 060 de una muestra sobre STO en condiciones de trabajo estándar.

<sup>ii</sup> Nótese que en este caso se utilizó un difractor Philips MRD de los Serveis Científics Tècnics de la UB.

En la Figura 3.5 se presenta un  $\phi$ -scan completo en torno a la reflexión 271 ( $2\theta = 40.373^\circ$  y  $\Psi = 34.55^\circ$ ) de la misma muestra. La simetría cuaternaria indica el alineamiento en el plano de la película, que permite deducir las siguientes relaciones epitaxiales respecto a la orientación del sustrato:  $(010)_{\text{SFO}} \parallel (001)_{\text{STO}}$ , y  $a_{\text{SFO}}, c_{\text{SFO}} \parallel [110]_{\text{STO}}, [1-10]_{\text{STO}}$ . Estas relaciones corresponden a la orientación denominada *cubo-sobre-cubo*, es decir, una orientación tal que los bloques de tipo perovskita de la capa de SFO se orientan epitaxialmente sobre los cubos análogos de la perovskita STO, confirmando lo que intuitivamente parecería ser el tipo de crecimiento esperado. Esta orientación se reproduce sistemáticamente en todas las películas y sobre todos los sustratos utilizados, con estructura tipo perovskita.

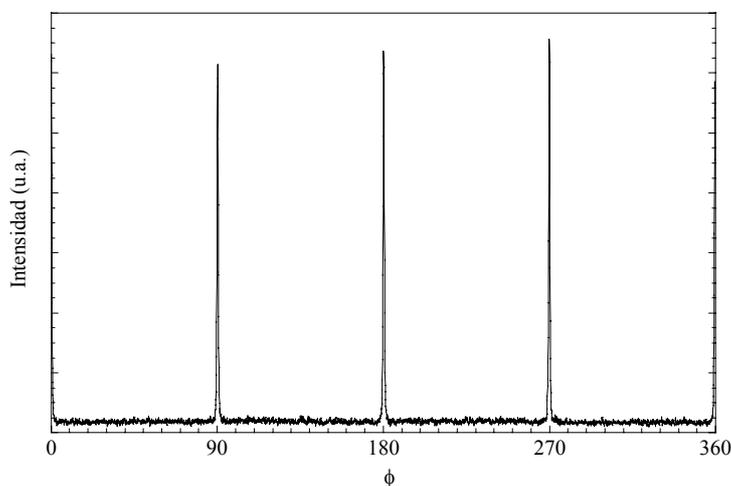


Figura 3.5:  $\phi$ -scan de la reflexión 271 de una película de SFO ( $\phi = 0^\circ$  corresponde a la dirección  $[100]$  del STO).

Sobre los sustratos de NGO y LAO también se obtienen capas *b*-orientadas, como puede apreciarse en la Figura 3.6, donde se muestra el patrón de XRD de dos muestras de igual espesor, unos 60 nm (3000 pulsos) depositadas sobre NGO y LAO en condiciones de trabajo estándar. Para las muestras depositadas sobre NGO sólo aparecen las reflexiones  $0k0$  correspondientes a la fase *b*-orientada del SFO (curva negra de la Figura 3.6), mientras que para las muestras depositadas sobre LAO también se pueden observar algunas reflexiones que asociadas a fases no identificadas (curva superior de la Figura 3.6).

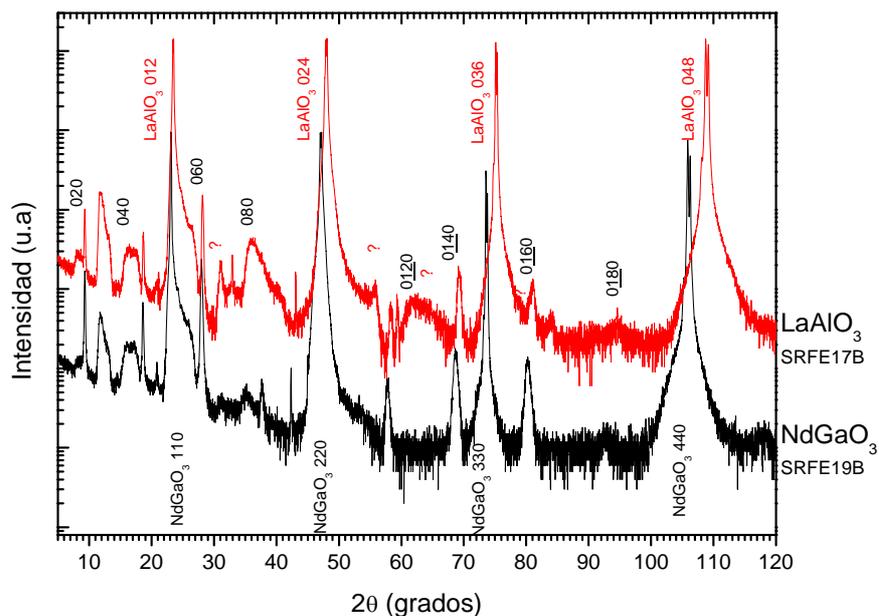


Figura 3.6: Diagrama de XRD de dos muestras de 60 nm depositada sobre NGO y LAO.

Las curvas *rocking*, para la reflexión 060 mostraron una anchura a media altura de unos  $0.3^\circ$  para las películas depositadas sobre NGO y de unos  $1.3^\circ$  sobre LAO (no se muestran figuras en el documento). De esta manera se determinó que existe un alto grado de orientación para las películas depositadas sobre NGO, similar al obtenido sobre STO (Figura 3.4.b). Sin embargo, sobre LAO se obtienen películas que presentan menor grado de orientación, relacionado con el mayor desajuste de las redes cristalinas de película y sustrato.

Las relaciones de epitaxia para las películas depositadas sobre NGO y LAO son las mismas que en el caso del STO, sobre los bloques de perovskita cúbica equivalentes.

### 3.2.2 Medidas de composición y espesor

Para la medida de la composición se usaron dos técnicas, WDS (microsonda electrónica) y RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*).

Los análisis de WDS se realizaron a 12, 15 y 20 keV, sobre cinco puntos por muestra a partir de las señales  $L_\alpha$  del Sr y la  $K_\alpha$  del Fe y del O para la película, a demás de las correspondientes al sustrato. Mediante el programa STRATAGEM se calculó la concentración de los elementos para películas delgadas a partir de las medidas a varias

energías. Para las capas depositadas sobre STO la coexistencia del Sr en la película y sustrato dificultan el cálculo de composición, dando lugar a errores en las medidas. Por este motivo no se pudo utilizar esta técnica para el análisis de la composición en este caso. Sin embargo, para las capas depositadas sobre sustratos de NGO y LAO no existe coincidencia de elementos entre capa y sustrato, pudiéndose analizar la composición con gran precisión, obteniendo una relación Fe/Sr de  $1.47 \pm 0.05$ , que concuerda perfectamente, dentro del límite de error, con el valor teórico 1.5 correspondiente a la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ . El programa de ajuste utilizado permite además estimar, de manera indirecta, el espesor de la película.

Paralelamente se realizó el análisis de un conjunto de muestras mediante RBS (Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla). Los resultados de las medidas de RBS se muestran en la Tabla 3.2 y difieren ligeramente dependiendo del sustrato utilizado.

Muestra	Composición			Composición normalizada (Sr=4)		
	Sr	Fe	O	Sr	Fe	O
SRFE26s	0.1595	0.2300	0.6100	4	5.77	15.30
SRFE30N	0.1689	0.2650	0.5661	4	6.27	13.41
SRFE30L	0.1534	0.3195	0.5271	4	8.33	13.74

Tabla 3.2: Resultados de RBS para distintas muestras sobre distintos sustratos.

Tanto la muestra depositada sobre sustrato de STO (SRFE26s) como la que crece sobre NGO (SRFE30N) se aproximan más a la composición nominal  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , con una diferencia a este valor del 3.9 y 4.5% respectivamente. La capa depositada sobre LAO se aleja un poco más de esta composición teórica, con un diferencia del 38.8%, lo que podría ser la causa de la presencia de fases secundarias en las películas depositadas en LAO observadas en XRD.

La medida del espesor de las capas fue realizada mediante diversos métodos. Para las muestras más delgadas (entre 5 y 60 nm) se midió directamente de la dependencia oscilatoria en señal de reflectometría de rayos X. En la Figura 3.7 se representa la intensidad de rayos X reflejada en función del ángulo de incidencia, realizada sobre una capa de 2000 pulsos sobre STO. Sobre la curva principal aparecen señaladas las posiciones de los máximos y mínimos de intensidad, que corresponden a

la interferencia constructiva y destructiva respectivamente. Estos valores fueron posteriormente utilizados para el cálculo del espesor (2.3) teniendo en cuenta la dependencia entre la posición angular,  $\theta$ , y el número de orden,  $n$ , de cada máximo y mínimo que se muestra en el gráfico insertado en la figura. El valor del espesor, obtenido de la pendiente para la muestra descrita en este caso, es de  $36.2 \pm 0.1$  nm.

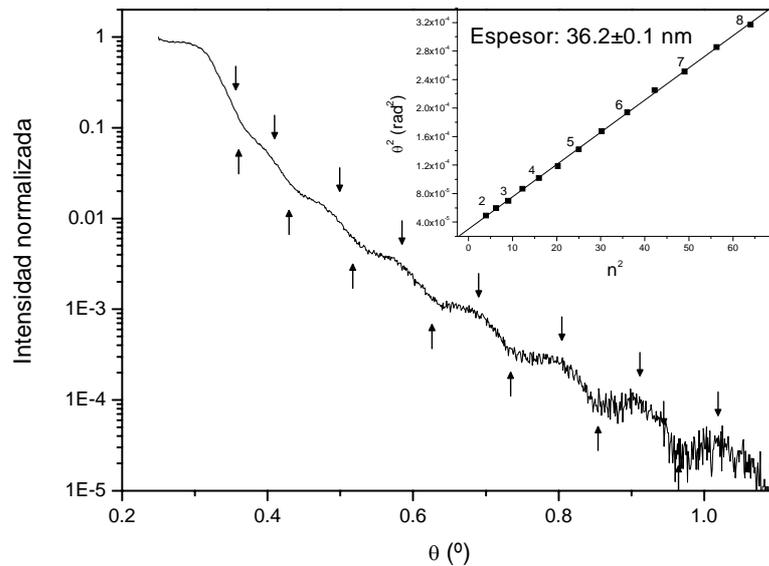


Figura 3.7: Reflectometría de la muestra SRFE48s, de SFO sobre STO.

Tanto la dispersión en la longitud de onda como la divergencia del haz incidente del dispositivo experimental usado impiden tener la resolución necesaria para observar oscilaciones correspondientes a espesores mayores de aproximadamente unos 80 nm.

Debido a esta imposibilidad de usar reflectometría de rayos X para la determinación del espesor de todas las películas se utilizó, para las de mayor espesor, el valor que se obtiene de las medidas de WDS. Este espesor se determina de forma indirecta utilizando los valores de la composición junto con la densidad del material. Para las capas depositadas sobre STO, como se mencionó en el apartado anterior, al no ser posible calcular el espesor mediante WDS, se realizó una estimación asumiendo una dependencia lineal entre el número de pulsos y el espesor de la capa resultante, obtenido para muestras de menor espesor.

### 3.2.3 *Morfología superficial*

Para realizar la caracterización morfológica de la superficie de las capas se utilizaron las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM) y de microscopia de fuerzas atómicas (AFM).

La Figura 3.8 muestra la imagen de SEM de una película de 12000 pulsos (de aproximadamente 240 nm) obtenida en condiciones estándar. En ella se observa una matriz plana continua que corresponde al material  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ . No se aprecian cristales aislados, por lo que no se puede determinar su tamaño, pero sí se observa una serie de precipitados en forma de agujas orientadas a lo largo de dos ejes perpendiculares, indicando un alto grado de textura de la película. La orientación de las agujas coincide con las diagonales del sustrato. Un análisis posterior mediante microscopia electrónica de alta resolución y difracción de electrones de estos precipitados indica que corresponden a la fase perovskita de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  que presenta la película. Esta fase no fue detectada mediante difracción de rayos X posiblemente debido a su orientación epitaxial y la total coincidencia de sus reflexiones con las del sustrato.

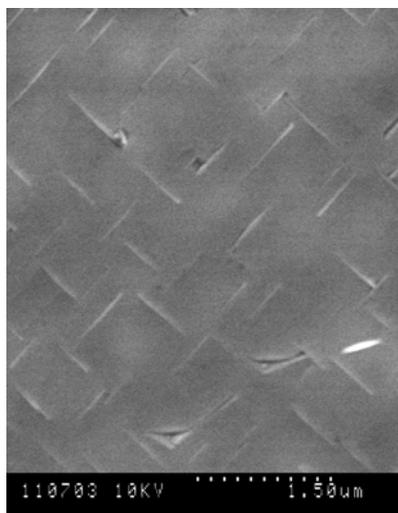


Figura 3.8: Imagen de SEM de una muestra de unos 240 nm sobre STO.

Estas agujas también se pueden apreciar con mayor detalle en las imágenes obtenidas mediante el AFM. En la Figura 3.9 se presenta la imagen de una película depositada en las mismas condiciones que la anterior pero de 20.3 nm. Las agujas, en torno a 500 nm de longitud, tienen una altura máxima de 12 nm, y el espacio entre ellas,

como puede apreciarse en la Figura 3.9.b, es totalmente plano. La rugosidad media RMS obtenida es de 12 nm, debida a la presencia de los precipitados.

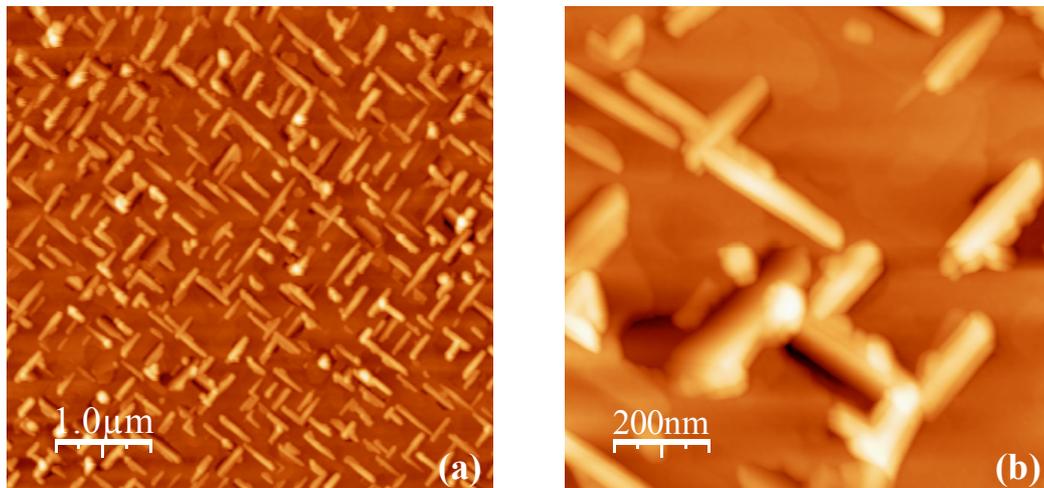
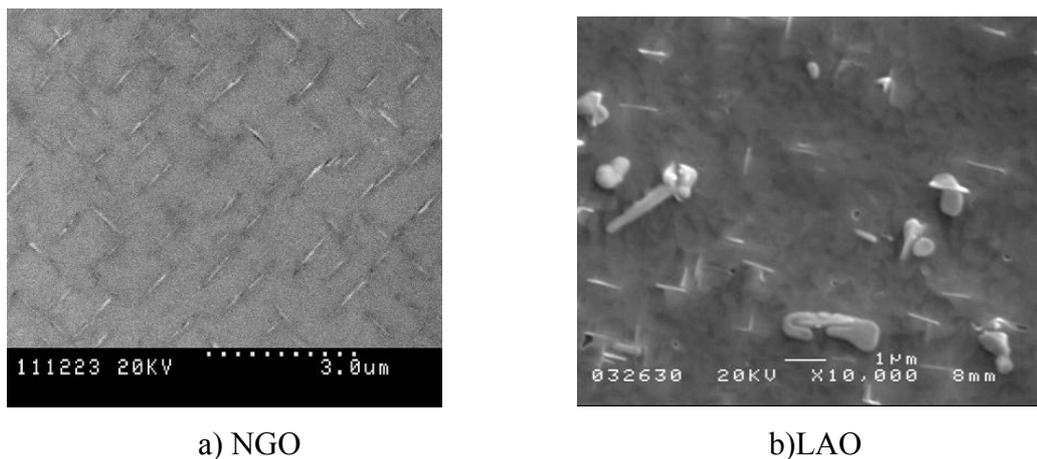


Figura 3.9: Imágenes de AFM para una muestra de 20.3 nm depositada sobre STO a 750°C y  $10^{-2}$  mbar de oxígeno.

Para las películas depositadas sobre NGO y LAO se puede observar, en las imágenes de SEM de la Figura 3.10.a y b, que persiste la matriz plana continua de SFO, con los precipitados de perovskita de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  orientados en las direcciones de las diagonales del sustrato. La muestra depositada sobre LAO presenta, además, otros precipitados que bien pueden deberse a las fases sin identificar de los diagramas de XRD.



a) NGO

b) LAO

Figura 3.10: Películas de 3000 pulsos de SFO depositas sobre sustratos de NGO (a) y LAO (b).

### 3.2.4 Estructura

Los parámetros de red se han determinado con precisión mediante XRD en un equipo dotado de goniómetro de texturas a través de las posiciones angulares de un conjunto de reflexiones seleccionadas en el espacio recíproco. El cálculo del parámetro en la dirección de crecimiento de la película,  $b$ , se realiza mediante la medida de la posición angular,  $2\theta$ , de las reflexiones simétricas  $0\bar{1}40$ ,  $0\bar{1}60$  y  $0\bar{2}40$  de la capa. La posición de las reflexiones 003 del STO (o sus equivalentes 330 del NGO y 036 del LAO) se utilizan como referencia para corregir posibles errores sistemáticos en las medidas dependiendo del sustrato utilizado. Se determina la posición precisa del pico mediante un ajuste del perfil de intensidad que tiene en cuenta la convolución de dos curvas gaussianas para las contribuciones  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  (presentes debido a la ausencia de monocromador en el difractor). Mediante este método se estima la precisión en la determinación de los parámetros de red en torno a 0.001 nm.

En la Figura 3.11.a se muestra el perfil de intensidad de la reflexión  $0\bar{2}40$  para una de las muestras. La forma asimétrica del fondo es debida a la proximidad de una reflexión del sustrato a ángulos superiores. El parámetro  $b$  se calcula directamente aplicando la ley de Bragg (2.1)  $b = \frac{\lambda \cdot k}{2 \cdot \sin \theta}$ , siendo  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  la longitud de onda  $K_{\alpha 1}$  del Cu,  $k$  el índice de Miller de la reflexión  $0k0$  y  $\theta$  el ángulo de reflexión de Bragg.

Para la determinación del parámetro de red en el plano de la película no es posible distinguir entre  $a/2$  y  $c$ , puesto que ambas direcciones coexisten debido a la textura inducida por los sustratos cúbicos (o casi cúbicos) y sus valores son casi idénticos. Así pues se optó por medir un parámetro promedio en el plano,  $a_{201}$ , que corresponde a la distancia entre planos (201) de la película, a lo largo de la dirección [102]. El cálculo del mismo se realiza mediante las medidas de las posiciones angulares ( $\omega, \theta$ ) de las reflexiones asimétricas  $6\bar{1}53$ ,  $8\bar{1}24$  y  $6\bar{1}73$ . La referencia del sustrato utilizada, en este caso, es la reflexión 303 del STO (336 del NGO y  $30\bar{1}2$  del LAO). Este grupo de reflexiones se elige a ángulos  $2\theta$  relativamente elevados para minimizar posibles errores instrumentales y para evitar el solapamiento con los picos del sustrato.

Típicamente los mapas del espacio recíproco, obtenidos a partir del *scan* combinado en  $\omega$  y  $\theta$ , se representan en coordenadas recíprocas  $Q_x$  y  $Q_y$ , como el que se representa en la Figura 3.11.b en torno a la reflexión  $6\bar{1}53$ . Las líneas de contorno del mapa corresponden a intensidades en escala logarítmica lo que permite que se pueda resolver perfectamente la reflexión  $6\bar{1}53$ , a pesar de coexistir con la 303 del STO, de elevada intensidad [73]. Los “brazos” que aparecen en la figura corresponden a colas de la reflexión intensa del sustrato, debiéndose el brazo en la diagonal derecha ( $\nearrow$ ) a la anchura espectral del haz primario, y el de la diagonal izquierda ( $\nwarrow$ ) a la dispersión angular del haz primario. En la posición del sustrato también se puede apreciar la presencia de dos máximos que corresponden a las componentes  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ . A partir de esta representación es posible determinar los parámetros de red en el plano  $a_{201}$ , así como en la dirección perpendicular al plano,  $b$ . El cálculo de los parámetros  $a_{201}$  y  $b$  se realizan a partir de las coordenadas  $Q_x$  y  $Q_y$  del máximo de intensidad:

$$a_{201} = \frac{\lambda \cdot h}{2Q_x} = \frac{\lambda \cdot h}{2 \cdot \sin \theta \cdot \sin(\theta - \omega)}$$

$$b = \frac{\lambda \cdot k}{2Q_y} = \frac{\lambda \cdot k}{2 \cdot \sin \theta \cdot \cos(\theta - \omega)}$$
(3.1)

siendo  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  la longitud de onda  $K_{\alpha 1}$  del Cu,  $\theta$  y  $\omega$  los ángulo de incidencia y de reflexión de Bragg respectivamente,  $h$  y  $k$  índices de Miller de la reflexión  $hkl$  y  $Q_x$  y  $Q_y$  coordenadas en el espacio recíproco.

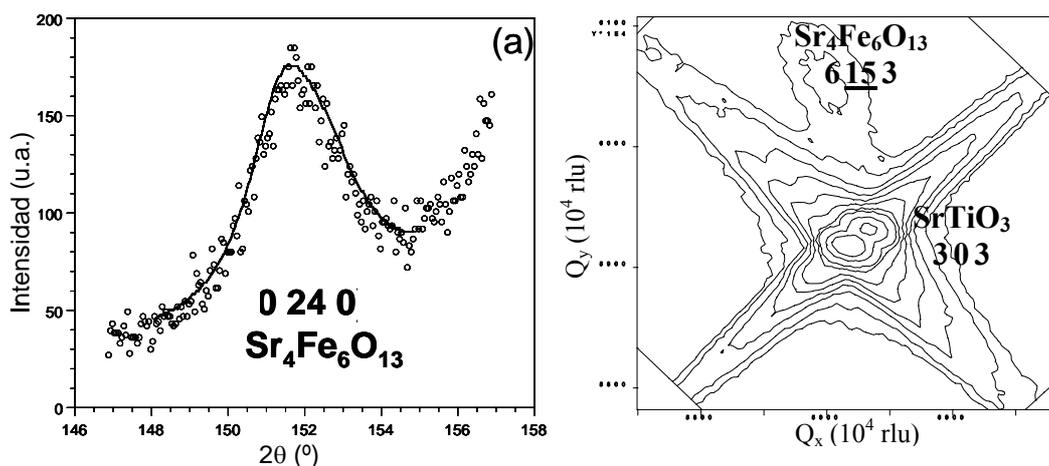


Figura 3.11: a) Reflexión  $0\bar{2}40$  de la que se obtiene el parámetro  $b$  y b) mapa del espacio recíproco donde aparece la reflexión  $6\bar{1}53$  utilizada para el cálculo del parámetro  $a_{201}$ .

Mientras se cumplan las relaciones de epitaxia descritas anteriormente, que corresponden a  $(010)_{\text{SFO}} \parallel (001)_{\text{STO}}$ , y  $[102]_{\text{SFO}} \parallel [100]_{\text{STO}}$ , el parámetro  $a_{201}$  así calculado se puede relacionar directamente con el  $a$  del sustrato (relaciones de epitaxia que son análogas para los sustratos de NGO y LAO si se toma su parámetro de la perovskita cúbica relacionada).

#### *Variación de la estructura con el espesor de la película*

Generalmente, las películas delgadas que crecen de forma epitaxial tienden a ajustar sus parámetros de red en el plano a los parámetros de red de los sustratos sobre los que son depositadas. Este crecimiento coherente se rompe a medida que el espesor de las películas aumenta, con la aparición de diferentes tipos de defectos, como dislocaciones. Con el fin de analizar en profundidad estos cambios microestructurales que aparecen con el espesor, se ha realizado un estudio detallado de la variación de los parámetros de red, tanto en el plano de la muestra como en la dirección perpendicular, para películas de entre 10 y 300 nm, depositadas sobre distintos sustratos. Los parámetros de red medidos aparecen representados en la Figura 3.12.

En líneas generales se observa un comportamiento similar para todas las capas con independencia del tipo de sustrato sobre el que han sido depositadas. Para todas las películas se produce una compresión en el parámetro en el plano,  $d_{201}$ , con el correspondiente incremento del parámetro perpendicular al plano,  $b$ , como efecto de una respuesta elástica del material.

Para las muestras más delgadas, de unos 20 nm, el parámetro de red en la dirección de crecimiento de la película,  $b$ , es siempre mayor que el valor de equilibrio, 1.8938 nm reportado para un monocristal de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  [74]. Para estas películas el parámetro en el plano,  $d_{201}$ , es mucho menor que el parámetro del monocristal, de 0.39336 nm, y se acerca a los valores del parámetro del sustrato de STO (0.3905 nm). Esto indica que, en estas condiciones, las capas están totalmente tensionadas y se ajustan al sustrato. A medida que el espesor de la capa aumenta el parámetro  $b$  se reduce, mientras que el parámetro  $d_{201}$  aumenta siguiendo la misma dependencia invertida, hasta llegar a valores cercanos a los del monocristal para las muestras de mayor espesor.

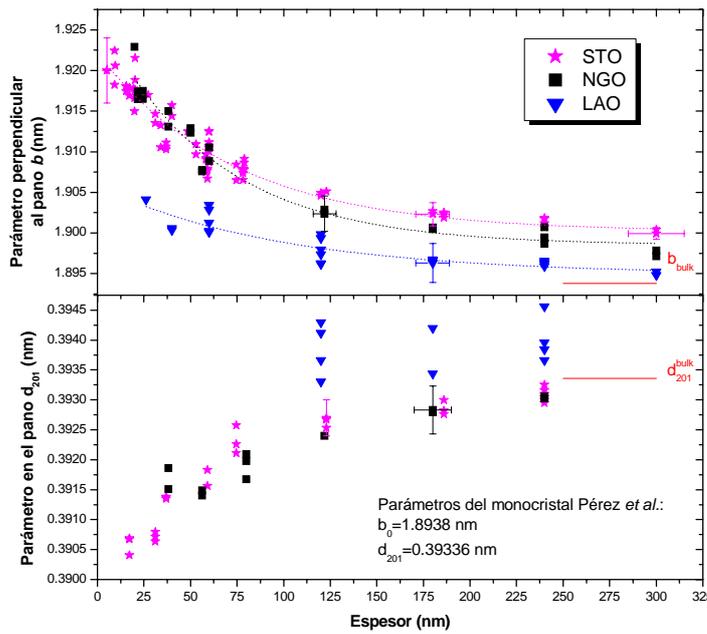


Figura 3.12: Variación de los parámetros de red con el espesor en películas depositadas sobre STO, NGO y LAO.

Utilizando los parámetros de red es posible calcular el volumen de la celda unidad. En la Figura 3.13 aparece representado el volumen de la celda en función del espesor para distintas películas depositadas sobre los tres sustratos. A pesar del error estimado en estas medidas se aprecia un claro aumento del volumen con el espesor ( $\sim 0.5\%$ ), tendiendo al valor correspondiente al monocristal ( $\sim 1.176 \text{ nm}^3$ ) para las películas de mayor espesor. Si las variaciones observadas corresponden puramente a una deformación elástica del material o conllevan alguna modificación adicional se tratará con mayor detalle en el siguiente apartado. Para las películas sobre LAO no ha sido posible calcular el volumen para la mayoría de muestras, puesto que la determinación del parámetro de red en el plano se ve dificultada debido a la presencia de maclas en el sustrato. Las maclas provocan un ensanchamiento de los picos de la película y una pérdida de intensidad de los mismos, con lo que no se obtiene la precisión suficiente para determinar estos parámetros en películas de poco espesor.

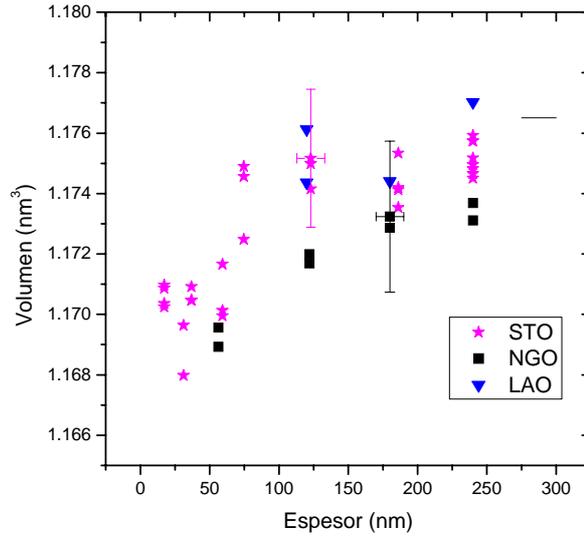


Figura 3.13: Variación del volumen en función del espesor y el sustrato.

Si se observa en detalle la Figura 3.12 es posible apreciar que los parámetros de red de las películas presentan pequeñas diferencias dependiendo del sustrato sobre el que han sido depositadas. Cabe destacar, en primer lugar, que las películas depositadas sobre STO presentan mayores valores del parámetro perpendicular al plano, sobre todo en el rango de mayor espesor, indicando un mayor grado de deformación para espesores iguales, respecto a películas depositadas sobre los otros sustratos. Las películas que crecen sobre LAO son las que presentan unos parámetros de red más cercanos al material masivo indicando que se encuentran más relajadas. Este hecho sólo se observa en el parámetro perpendicular al plano, ya que en el caso de estas películas, como ya se indicó, no se puede determinar con precisión el parámetro en el plano. De este modo se observa que, a igual espesor, las películas presentan distinto grado de deformación en función del sustrato sobre el que se depositan. Estas diferencias se manifiestan incluso en las películas de mayor espesor ( $\sim 300$  nm) lo que sugiere variaciones en la estructura de equilibrio que se propagan durante el crecimiento de las mismas.

En base a estos resultados es posible calcular la deformación (*strain*) tanto en el plano ( $\varepsilon_{\parallel}$ ) como en la dirección de crecimiento de las películas ( $\varepsilon_{\perp}$ ) mediante las expresiones:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{b_s - b_0}{b_0}; \quad \varepsilon_{\parallel} = \frac{a_s - a_0}{a_0} \quad (3.2)$$

correspondiendo el subíndice  $s$ , a los parámetros de red medidos experimentalmente, y  $0$ , a los parámetros de red estimados para la estructura de equilibrio. Se toman como

valores de equilibrio para el parámetro  $b$  aquellos a los que tienden las películas de mayor espesor en la Figura 3.12, que corresponden a 1.9009(6) nm sobre STO, 1.8982(8) nm para NGO y 1.895(1) nm para LAO. Para el parámetro en el plano se asume un valor de equilibrio único  $a^0_{201} = 0.39336$  nm, consistente con el valor calculado a partir de los parámetros de red reportados en la literatura por Pérez *et al.* [74] para monocristales ( $a = 1.1148$  nm,  $b = 1.8938$  nm y  $c = 0.55527$  nm).

En la Figura 3.14 está representada la variación de la deformación de las películas en función de su espesor, en escala logarítmica para ambos ejes.

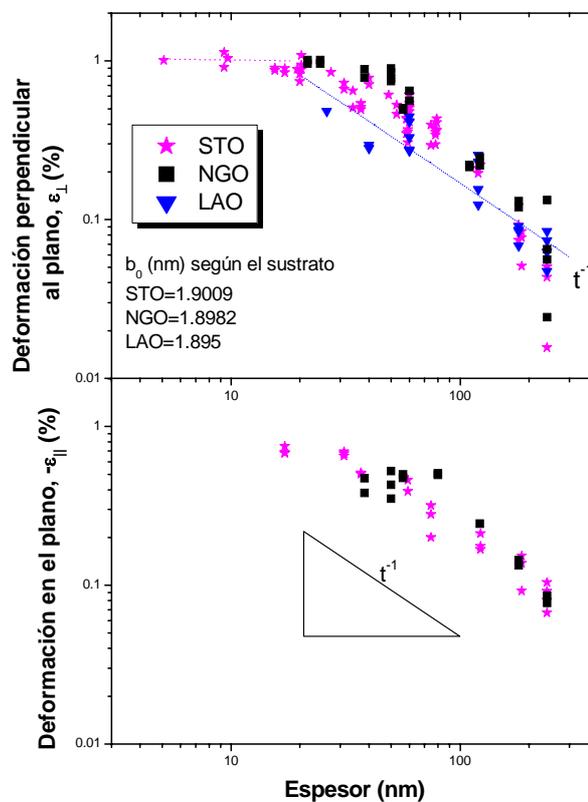


Figura 3.14: Deformación de las películas en función del espesor y sustrato.

Se observa, en primer lugar, que las películas más delgadas depositadas sobre STO, de hasta 25 nm de espesor, presentan una deformación a lo largo de  $b$  que alcanza un valor constante de  $\varepsilon_{\perp}$  en torno a +1%, mientras que en el plano corresponde a  $\varepsilon_{\parallel} \sim -0.85\%$  (el signo negativo indica una tensión compresiva). Esta región corresponde a la máxima deformación para una película totalmente tensionada, cuyos parámetros de red en el plano coinciden con los del sustrato de STO. A partir de un cierto espesor la película no puede mantener la energía acumulada en la deformación y a medida que el espesor aumenta las películas se van relajando, disminuyendo la deformación de manera

continua, siguiendo una típica ley  $|\varepsilon_{\parallel}|, |\varepsilon_{\perp}| \propto t^{-n}$  (con  $n \approx 1$ ), siendo  $t$  el espesor de la película. Hasta espesores de 250 nm se obtienen películas con cierto grado de deformación.

El mismo comportamiento se observa para películas depositadas sobre NGO y LAO, aunque en este último caso no se llegan a obtener películas totalmente tensionadas.

A partir de la determinación de las deformaciones es posible calcular del ratio de Poisson,  $\nu$ , que por definición es la relación entre la deformación longitudinal y la transversal en un material sometido a una tensión uniaxial  $\nu = -\varepsilon_{\perp} / \varepsilon_{\parallel}$ . Los materiales en forma de película delgada están sometidos a una tensión biaxial en el plano del sustrato. En este caso se produce una deformación tetragonal de modo que se relacionan las deformaciones longitudinal y transversal según la expresión:  $\varepsilon_{\perp} = -\frac{2\nu}{1-\nu}\varepsilon_{\parallel}$  [76].

Dicho ratio es un parámetro intrínseco del material puesto que depende únicamente de sus constantes elásticas. Cualquier variación de dicho parámetro debe entenderse como una desviación del comportamiento elástico del material [1]. La Figura 3.15 muestra el ratio de Poisson calculado a partir de los valores de las deformaciones  $\varepsilon_{\perp}$  y  $\varepsilon_{\parallel}$  de la Figura 3.14 en función del espesor. Se observa que, aunque existe una pequeña dispersión, es posible estimar un valor medio de  $\nu \sim 0.35 \pm 0.01$  para todas las películas, consistente con los valores esperados para este tipo de materiales [1,75]. Desafortunadamente no ha sido posible calcular el ratio de Poisson para las películas depositadas sobre LAO, puesto que no hay suficiente precisión en la medida de los valores del parámetro de red en el plano. Sin embargo, cabe esperar que los valores del ratio de Poisson sobre LAO no difieran sustancialmente de los obtenidos para STO y NGO. El valor promedio calculado de  $\nu (< 0.5)$  para un material sometido a un estado de compresión implica variaciones en el volumen de celda que son consistentes, en su magnitud, con las observadas en la Figura 3.13, por lo que estas variaciones de volumen pueden ser consideradas básicamente debidas a deformaciones elásticas.

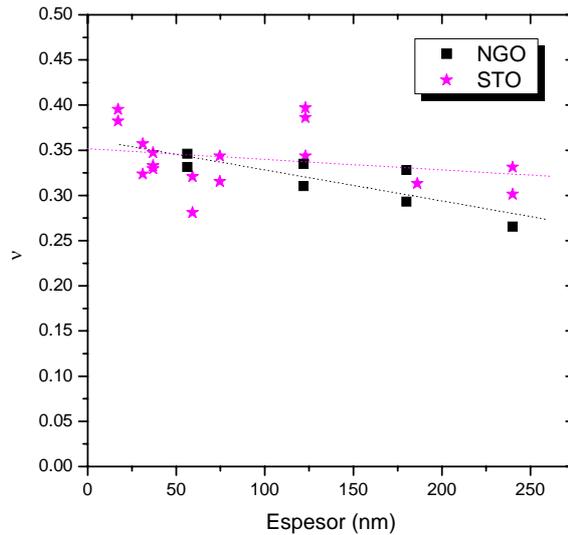


Figura 3.15: Ratio de Poisson,  $\nu$ , en función del espesor.

Si se observa en detalle la Figura 3.15 es posible apreciar que existe una sutil variación del ratio de Poisson, que disminuye ligeramente al aumentar el espesor. Esta variación podría indicar una modificación de la respuesta elástica del material debida a diferencias en su composición con el espesor. Sin embargo, no es posible extraer ninguna conclusión al respecto sin realizar previamente un estudio detallado de la microestructura de las películas, como el que se realiza en el capítulo siguiente.

### *Espesor crítico*

Para las películas de menor espesor, que presentan mayor efecto de la tensión ejercida por el sustrato, se espera un crecimiento coherente de modo que el parámetro en el plano se adapte al del sustrato sobre el que crece. Así ocurre con las películas depositadas sobre STO de espesores inferiores a 25 nm, cuyo parámetro en el plano se ajusta perfectamente al del sustrato (0.3905 nm), como ya se había observado anteriormente. Sin embargo, esto no ocurre en el caso de las depositadas sobre NGO y LAO. Estos sustratos tienen un parámetro en el plano más pequeño que el STO: 0.3863 y 0.3854 nm para NGO, y 0.3789 nm para LAO. De esta manera, un crecimiento coherente en las películas más delgadas depositadas sobre estos sustratos, debería dar lugar a un mayor estado de tensión en el caso de que sus parámetros de red en el plano se aproximaran a los valores del sustrato. Sin embargo, esta situación no se observó en ningún caso, como se aprecia en la Figura 3.12. Cabe la posibilidad que las películas depositadas sobre LAO y NGO se relajen a un espesor inferior. La existencia de este

espesor crítico para las películas depositadas sobre STO ( $t_c$ , valor a partir del cual las películas se empiezan a relajar disminuyendo su deformación), estimado en unos 25 nm, indica que la estructura del SFO no es capaz de almacenar más energía en su deformación. Por lo tanto, es posible definir un valor crítico de la energía acumulada,  $E_c$ , proporcional a su estado de deformación y al volumen del material según la expresión:

$$E_c = |\varepsilon_{xx}^{Max}| \cdot t_c \quad (3.3)$$

donde  $\varepsilon_{xx}^{Max}$  es la deformación máxima en el plano y  $t_c$  el espesor crítico.

Esta  $E_c$  debería ser un valor intrínseco del material SFO, independiente del sustrato utilizado. Así, sería posible dar una estimación del espesor crítico  $t_c$  esperado para la máxima deformación sobre los otros sustratos:

$$t_c^{NGO,LAO} = \frac{|\varepsilon_{xx}^{STO}|}{|\varepsilon_{xx}^{NGO,LAO}|} t_c^{STO} \Rightarrow t_c^{NGO} \approx 9nm ; t_c^{LAO} \approx 5nm$$

De esta manera las películas depositadas sobre NGO estarían totalmente tensionadas por debajo de 9 nm de espesor, aproximadamente, mientras que sobre LAO lo estarían por debajo de 5 nm. Estas estimaciones concuerdan con el hecho de que no hayan sido observadas películas totalmente tensionadas sobre estos sustratos, ya que el espesor mínimo estudiado fue de 20 nm en el caso del NGO y 26 nm en el del LAO, espesores para los que las películas deben estar ya parcialmente relajadas.

### *Estabilidad de la fase*

Con el objetivo de estudiar la estabilidad de las capas de SFO en atmósfera oxidante o reductora, se han sometido diversas muestras, depositadas en las mismas condiciones y con el mismo espesor, a distintos tratamientos. Para ello se han realizado, en películas de unos 60 nm de espesor, tratamientos térmicos de 3 horas a 700 °C en O<sub>2</sub> puro, Ar o una mezcla de 5% H<sub>2</sub> en Ar. En todos los casos se mantiene la fase rómbica SFO *b*-orientada y no aparecen fases nuevas. Las condiciones de estos tratamientos y los resultados obtenidos aparecen recogidos en la tabla de la Figura 3.16 [72], donde se

muestran los parámetros de red, así como el volumen de la celda para muestras sometidas a distintas presiones parciales de oxígeno, entre  $10^{-10}$  y  $10^5$  Pa.

Si se comparan las variaciones de los parámetros de celda medidos en las películas sometidas a los tratamiento de condiciones más extremas, que van de atmósferas reductoras (5% de  $H_2$  en aire,  $10^{-10}$  Pa) a oxidantes ( $O_2$  puro), se aprecia que los cambios son tres veces menores que los que se encuentran en la literatura para muestras cerámicas en tratamientos similares [77]. Del mismo modo, los cambios en el volumen de la celda de las películas son ocho veces menores. Aunque existe la posibilidad de que la manera de calcular los parámetros no sea la misma, y esto induzca un pequeño error el la comparación, esto nunca llegaría a justificar las grandes diferencias observadas. De este modo se puede concluir que estos valores indican que existe un alto grado de estabilidad de las películas en comparación con las muestras cerámicas, posiblemente inducido por la epitaxia. De acuerdo a lo que ocurre en las muestras cerámicas reportadas en la literatura el proceso de reducción en las películas implica una pequeña disminución del parámetro  $a$  y un aumento de  $b$ .

Tratamiento	$b$ (nm)	$a/2, c$ (nm)	Volumen (nm <sup>3</sup> )
Como se deposita	1.9065	0.5545	1.11724
En $O_2$	1.9059	0.5545	1.11720
En Ar	1.9065	0.5544	1.1720
En $Ar+H_2(5\%)$	1.9086	0.5540	1.1716
Variación % (de $O_2$ a $H_2$ )	+0.14%	-0.09%	-0.03%
Variación % (de $O_2$ a $H_2$ ) en cerámica	+0.40%	-0.52%	0.25%

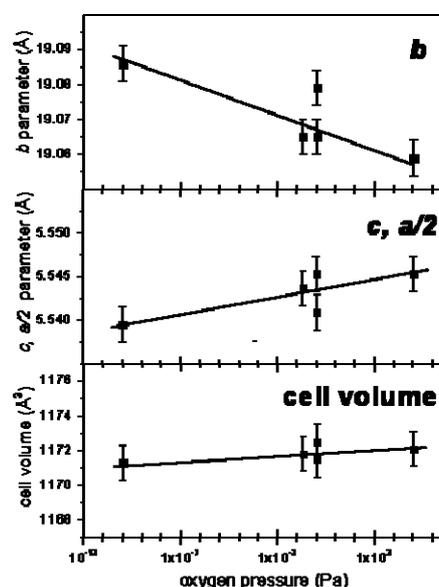


Figura 3.16: Cambios de parámetros de red con los distintos tratamientos.

Los experimentos de reducción y posterior reoxidación de las películas muestran cambios reversibles en los parámetros de celda. De esta manera se pueden relacionar directamente con las variaciones en el contenido de oxígeno en lugar de con los posibles

mecanismos de relajación de las capas tensionadas (como la formación de dislocaciones) que son, por el contrario, irreversibles.

### 3.3 Resumen

Se han depositado películas epitaxiales, con orientación  $b$ , del material  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , mediante la técnica de PLD. Para ello se han utilizado tres sustratos diferentes: STO, NGO y LAO. Sobre todos los sustratos el crecimiento ha sido similar, con las mismas relaciones de epitaxia respecto de la perovskita cúbica (o la perovskita cúbica relacionada) de los sustratos utilizados. Se han obtenido películas con alto grado de orientación sobre STO y NGO (con curvas *rocking* de FWHM de unos  $0.3^\circ$ ) mientras que ha sido inferior sobre LAO ( $1.3^\circ$  de FWHM para las curvas *rocking*). La alta calidad de las películas también se ha observado al analizar la morfología superficial, en la que se aprecia (tanto mediante SEM como AFM) una matriz plana del material SFO con precipitados, en forma de agujas, de la perovskita  $\text{SrFeO}_3$  que se orientan siguiendo las diagonales del sustrato. En la superficie también se aprecia cómo sobre LAO las películas presentan algunos precipitados que se corresponderían con fases no identificadas presentes en los diagramas de XRD.

Se ha realizado un estudio detallado de los parámetros de red de las películas y sus variaciones tanto con el espesor como tras tratamientos térmicos a diferentes presiones de oxígeno.

En líneas generales la estructura cristalina de las muestras de menor espesor está deformada debido a la tensión compresiva que ejerce el sustrato. Por este motivo presentan un parámetro de red en el plano menor al del material masivo, mientras que el parámetro de red perpendicular al plano se deforma en sentido opuesto, y es mayor al de la cerámica, como respuesta elástica del material. A medida que el espesor aumenta las muestras comienzan a relajarse, aumentando el parámetro en el plano a la vez que el parámetro de red perpendicular al plano disminuye (tendiendo hacia los valores del material masivo). La estructura de equilibrio hacia la que tienden las películas más gruesas parece depender del sustrato utilizado. Las películas depositadas sobre LAO son, posiblemente, las que comienzan a relajarse a espesores inferiores, mostrando siempre un grado de relajación mayor que las depositadas sobre otros sustratos con

independencia del espesor. Por este motivo se obtienen muestras con distinto grado de tensión a distintos espesores en función del sustrato sobre el que se depositan. También se ha calculado el coeficiente de Poisson de las películas, obteniendo un valor medio de 0.35.

En cuanto a los estudios de los parámetros en muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos a diferentes  $pO_2$  se obtiene que los tratamientos de reducción en las películas implican una pequeña disminución del parámetro  $a$  y un aumento de  $b$ , resultados que concuerdan con lo que ocurre en las muestras cerámicas aunque con valores mucho menores, lo que indicaría que la epitaxia induce un mayor grado de estabilidad.

## Capítulo 4

### Microestructura

#### 4.1 *Observación de la microestructura del SFO: HRTEM y ED*

Mediante estudios de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y de difracción de electrones (ED) es posible explorar en la microestructura de las capas, y en las diferencias derivadas del sustrato sobre el que han sido depositadas. Todas las películas analizadas mediante HREM y ED han sido depositadas en las mismas condiciones (750 °C y  $10^{-2}$  mbar de presión de oxígeno) y tienen un espesor de unos 60 nm, a no ser que se indique explícitamente otro tipo de condiciones o espesores.

Todas las medidas de HRTEM y de ED realizadas sobre las películas de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  han sido llevadas a cabo en el EMAT (*Electron Microscopy for Materials Science*) en Amberes, por la Dra. Marta Rossell bajo la supervisión del Prof. Dr. Gustaaf Van Tendeloo. Gran parte de estas imágenes aparecen recogidas en la tesis doctoral de Marta Rossell [78] así como en diferentes publicaciones [72,73,79-81].

##### 4.1.1 *Estructura básica de las películas: HREM*

Para analizar la estructura básica de las películas se mostrarán diferentes imágenes de HREM, de las que se espera obtener información general del crecimiento y del tipo de defectos que presentan las películas. Para una mayor claridad se dividirá este apartado en tres bloques, según el sustrato utilizado para el depósito de las películas.

*Películas depositadas sobre STO*

Las películas de SFO que crecen sobre sustratos de STO muestran una buena epitaxia, con baja concentración de defectos como puede observarse en la imagen de la sección transversal de HREM de la Figura 4.1. En esta imagen se observa un crecimiento coherente de la estructura de la película respecto al sustrato en la zona de la intercara capa-sustrato [73]. La imagen simulada, que se encuentra dentro del recuadro blanco, se basa en un modelo en el que se asume que capa y el sustrato comparten un bloque perovskita y se muestra conforme con la imagen experimental. Los puntos brillantes corresponden a columnas de átomos pesados, correspondiendo las bandas estrechas horizontales más oscuras a los planos Fe-O de los bloques perovskita de la estructura.

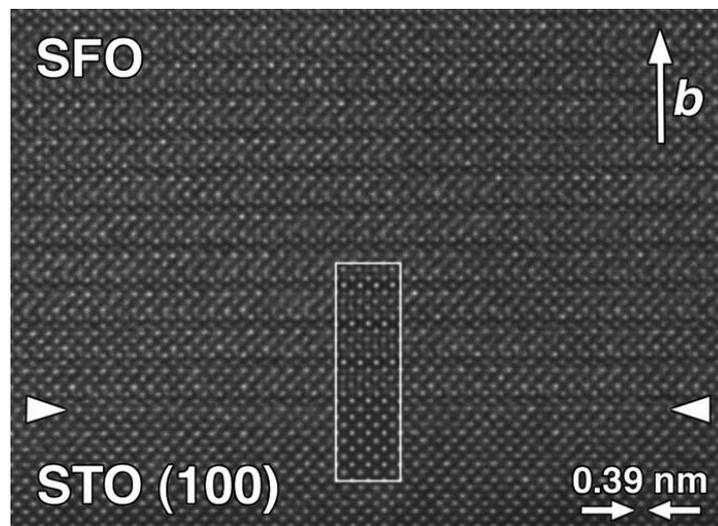


Figura 4.1: Imagen de HREM de una sección transversal de la interfase SFO/STO (indicada por flechas) eje de zona [110]\* del SFO.

La Figura 4.2.a, donde se muestra una imagen de HREM de una sección transversal en la interfase entre SFO/STO, eje de zona [100] del SFO, pone de manifiesto la presencia de una zona de contraste más intenso que el del sustrato de STO, en algunas zonas de la intercara de la película, indicando un cambio de composición. Esta capa de interfase, de estructura tipo perovskita, tiene un espesor variable de entre 2 a 10 celdas unidad y parece corresponder a  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . La presencia de escalones en esta interfase de  $\text{SrFeO}_3$  origina la formación de dominios de antifase en la película de SFO (que aparecen señalados con puntos en la Figura 4.2.a. Estos defectos normalmente nacen en la interfase y se propagan con un ángulo de  $45^\circ$  con respecto a ésta, a lo largo de todo el espesor de la película (véase también la imagen de la Figura 4.3). La existencia de esta interfase de  $\text{SrFeO}_3$  también puede verificarse por la existencia de

dislocaciones en la misma, que difícilmente podrían darse en el sustrato. En la Figura 4.2.b pueden observarse dislocaciones por desajuste en el límite entre la capa de SFO y la interfase de  $\text{SrFeO}_3$  [80].

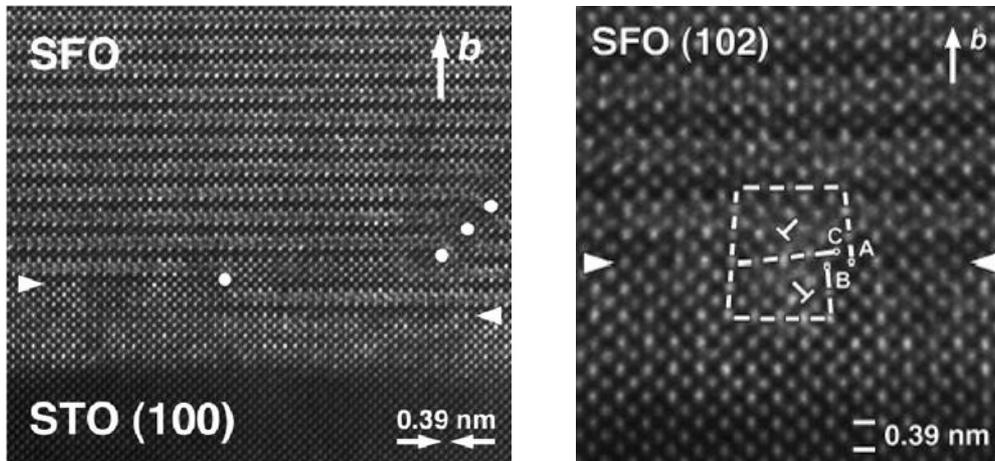


Figura 4.2:a) HREM en la que se observa una interfase de 8 celdas unidad y dominios de antifase, b) dislocaciones de desajuste.

En la Figura 4.3 se representa una imagen de baja magnificación de una película en la que se puede apreciar con claridad un dominio de antifase como el mencionado anteriormente, naciendo en la interfase y propagándose con un ángulo de  $45^\circ$  hasta la superficie. Este tipo de defectos dan lugar a los precipitados superficiales con forma de agujas que se observan en SEM y AFM. En la imagen también se puede apreciar cómo las intercaras son planas y están perfectamente definidas, así como confirmar el espesor aproximado de la misma, de unos 60 nm.

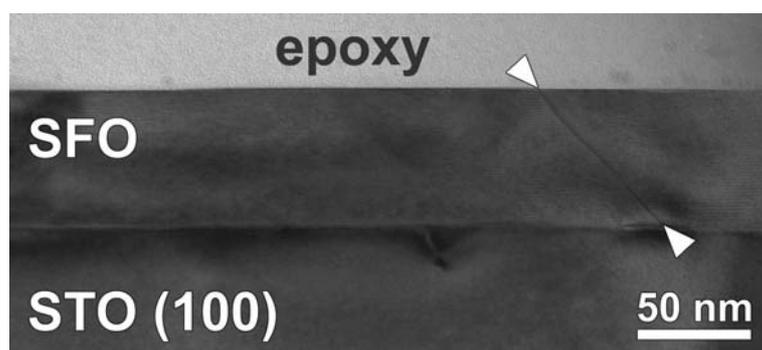


Figura 4.3: Imagen de baja magnificación de una película de SFO depositada sobre STO.

Se estudió el efecto de los distintos parámetros de depósito sobre el crecimiento de la interfase de  $\text{SrFeO}_3$ . Para ello se analizaron secciones transversales (*cross-sections*) de varias películas obtenidas a distintas presiones de oxígeno. Las

observaciones de HREM de dichas secciones indican que el espesor de la capa de interfase de SrFeO<sub>3</sub> parece disminuir al realizar el depósito a menores presiones de oxígeno, sin eliminarla del todo, aunque al mismo tiempo aparecen nuevos defectos. En la Figura 4.4.a se muestra una imagen de HREM de la sección de una película obtenida a 1x10<sup>-4</sup> mbar de presión de oxígeno. Se puede observar la interfase de SrFeO<sub>3</sub> con un espesor máximo de 5 celdas unidad (distinto contraste que el STO). Por el contrario, en las capas aparecen, en algunas zonas a lo largo de la interfase, pequeños defectos granulares de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de unos 30 nm de longitud y que se extienden hasta la superficie de la capa (Figura 4.4.b).

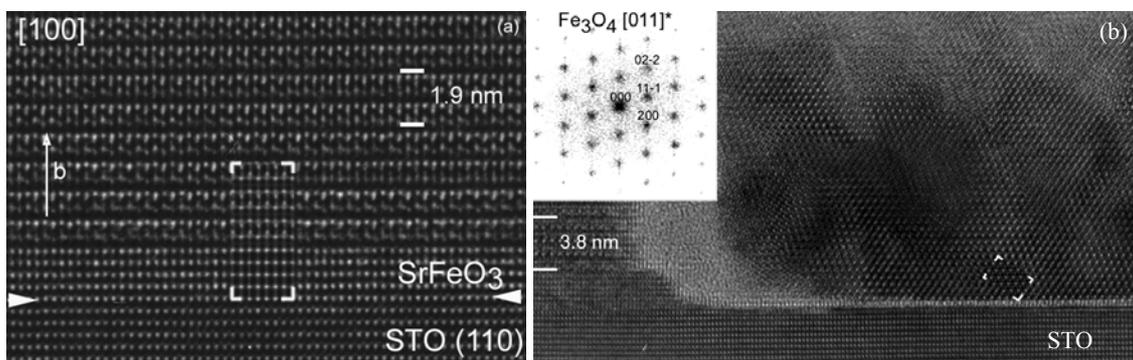


Figura 4.4: a) HREM de una muestra depositada a menos P de O<sub>2</sub>, en la que se observa una interfase de 5 celdas unidad y b) defecto de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la interfase.

Al no conseguir eliminar la interfase sino crear nuevos defectos, se prosiguió el estudio de las propiedades de las películas bajo las condiciones de trabajo estándar (750 °C y 1x10<sup>-2</sup> mbar de presión de oxígeno).

El análisis de composición de las muestras mediante EDX (TEM), por encima de la interfase de perovskita, mostró una proporción de Sr/Fe de 4/6, lo que indica que los cambios de composición catiónica con respecto a la cerámica utilizada como blanco no son importantes.

#### *Películas depositadas sobre NGO*

Del mismo modo que ocurre en las películas depositadas sobre STO, sobre sustratos de NGO también puede observarse la presencia de una interfase de perovskita SrFeO<sub>3</sub> entre sustrato y capa. En la Figura 4.5 se muestra la imagen de HREM de una sección transversal en la intercara SFO/NGO eje de zona [100] del SFO. La extensión de la interfase tipo perovskita entre el sustrato y la capa viene acotada por flechas. Esta

interfase es de mayor espesor que la que se observa en las muestras SFO/STO (Figura 4.2.a y Figura 4.4.a), llegando a alcanzar valores de unos 10 nm de espesor (mientras que la interfase en las películas depositadas sobre STO no sobrepasaba los 4 nm en ninguna de las observaciones realizadas).

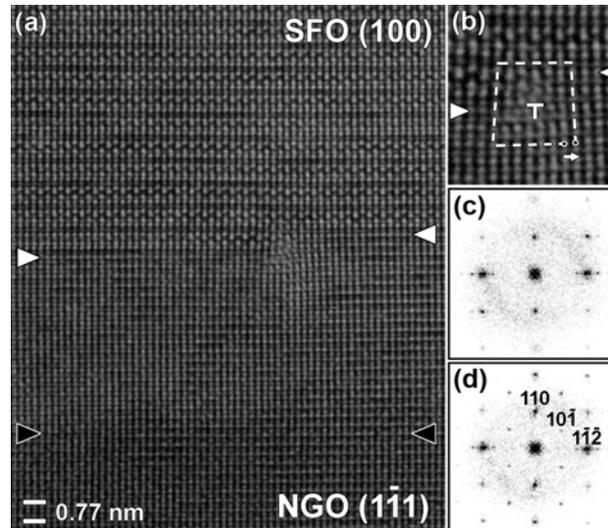


Figura 4.5: a) Imagen de HREM de una sección transversal de la interfase SFO/NGO, con la presencia de una dislocación en la interfase ampliada en (b) y con la capa frontera indicada por flechas en (a) y de transformada de Fourier en (c) y la del sustrato en (d).

Las transformadas de Fourier correspondientes a la interfase y al sustrato de NGO aparecen también en la Figura 4.5.c y d, respectivamente. El patrón correspondiente a la zona del sustrato de NGO es idéntico al esperado, mientras que el patrón de la interfase puede ser asignado a una fase con estructura tipo perovskita, posiblemente de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  que se formaría entre capa y sustrato. La presencia de esta capa interfase, con un espesor variable, da lugar a la formación de defectos. En la Figura 4.5 se observa una dislocación por desajuste (*misfit dislocation*) en la intercara entre la película y la capa frontera, señalada con las flechas blancas, y aumentada en la parte superior derecha de la figura. La presencia de dislocaciones en la interfase de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  permite relajar parte de la tensión acumulada durante el crecimiento epitaxial. Esta dislocación está asociada a la presencia de escalones. La formación de estos escalones de 2 celdas unidad de altura permite la formación de un frente de crecimiento coherente evitando la creación de una pared de dominios de antifase como sucedía en el crecimiento observado sobre STO (Figura 4.2.a). Sin embargo sí se observaron en otras zonas dichas paredes de dominio de antifase (Figura 4.6).

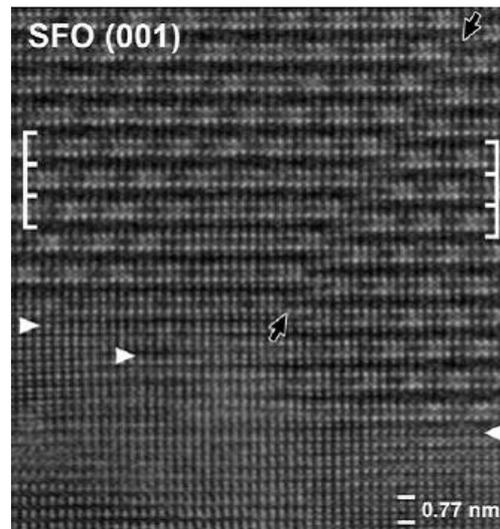


Figura 4.6: Imagen de HREM de la intercara SFO/NGO eje de zona [001] con la presencia de dominios de antifase.

En esta Figura 4.6 se muestra una imagen de HREM de una sección transversal de la película de SFO/NGO eje de zona [001] del SFO. Se aprecia la formación de dominios de antifase (señalados con las flechas negras) producidos por los escalones en la intercara entre la película de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  y la interfase de  $\text{SrFeO}_3$  (señalados con las flechas blancas en la figura). Del mismo modo que en el caso de las películas sobre STO, dichas paredes de dominio progresan hacia la superficie formando un ángulo respecto a la dirección de crecimiento.

Para finalizar el estudio básico de la estructura del SFO depositado sobre NGO, y volviendo al análisis de la interfase, se profundiza en la estructura de esta interfase producida entre el SFO y el NGO. En la Figura 4.7 se muestran dos imágenes de campo oscuro (*High Angle Annular Dark Field*, HAADF), una de mayor magnificación que la otra, en las que aparece la intercara entre capa y sustrato. En la imagen de menor magnificación se observa una línea de diferente contraste al de la capa y al del sustrato en la intercara; esta línea sería la interfase. En la ampliación de esta imagen se puede apreciar con más detalle cómo el contraste es diferente a lo largo de todo el espesor de la interfase. Un análisis de composición demuestra que las diferencias en contraste son debidas a diferencias en composición, y que, en realidad, en la interfase se produce una interdifusión entre los elementos de la película y del sustrato. Así todos los elementos (Nd, Sr, Ga y Fe) se encuentran formando una solución sólida en esta interfase.

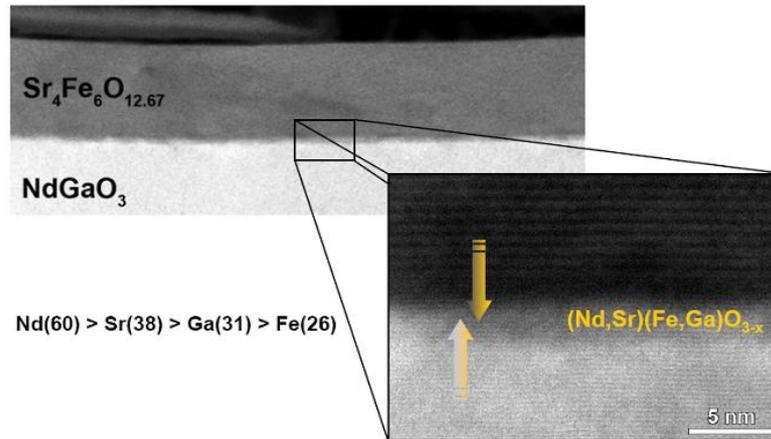


Figura 4.7: Imagen de HAADF de la interfase entre el SFO y el sustrato NGO.

#### *Películas depositadas sobre LAO*

Al contrario de lo que ocurre en las capas depositadas sobre sustratos de STO y NGO, en las películas de SFO sobre LAO en ningún caso se observó la formación de una interfase entre sustrato y SFO, como puede apreciarse en la imagen de HREM de la Figura 4.8. En esta figura, y prestando atención ahora al sustrato, también puede apreciarse la existencia de terrazas en el LAO. Estas terrazas, unidas a la tensión compresiva que sufre la capa por la diferencia de parámetros de red, dan lugar a una alta densidad de dislocaciones en la intercara entre sustrato y capa (parte superior de la Figura 4.8). En la parte inferior de la Figura 4.8 se representa un dibujo esquemático de la frontera entre la capa y el sustrato.

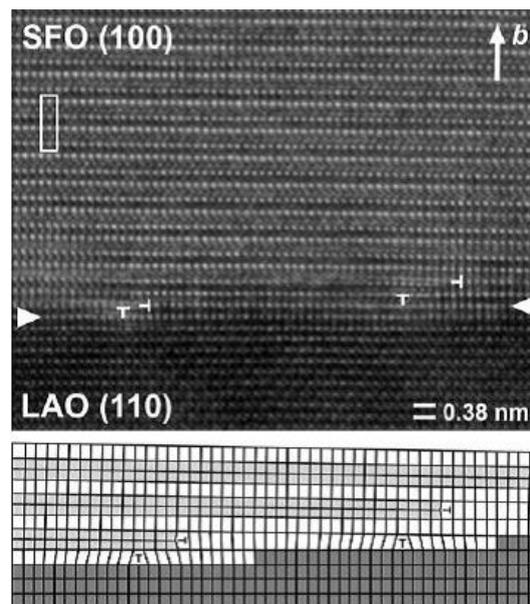


Figura 4.8: Arriba, imagen de HREM de la intercara SFO/LAO con presencia de dislocaciones. Abajo, dibujo esquemático de la intercara.

En general, la primera capa que se deposita corresponde a una capa tipo perovskita (los cuadrados blancos del esquema de la Figura 4.8), que crece en las terrazas del LAO (recuadros gris oscuro) y se extiende por las mismas (de derecha a izquierda en el esquema). La capa perovskita puede pasar, en la misma línea, a generar una doble capa (dobles cuadrados grises) debido a la incorporación de un plano suplementario FeO, fenómeno que se asocia con una dislocación (señalado con el símbolo “-”). Además, y debido a la gran diferencia de los parámetros de red entre capa y sustrato, existen dislocaciones por desajuste (*misfit dislocations*) muy cercanas a las dislocaciones laterales (señaladas con “T” en el esquema). La altura de las capas tipo perovskita y de las capas dobles de óxido de hierro a lo largo del eje *b* en la estructura  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  [80] es 0.435 nm y 0.511 nm, respectivamente. De esta manera, una transformación lateral de una capa tipo perovskita en una doble capa, conlleva una expansión del 17.5% a lo largo del eje *b*.

En la Figura 4.9 se presenta una imagen de baja magnificación de una película de unos 70 nm de SFO sobre LAO. En esta imagen se aprecia cómo en las películas depositadas sobre este sustrato no aparece ninguna película de interfase, aunque se observan numerosas dislocaciones, que se pueden apreciar por su tono más oscuro entre película y sustrato. También se observa que, a pesar de estas dislocaciones en la interfase, la superficie de la muestra es plana.

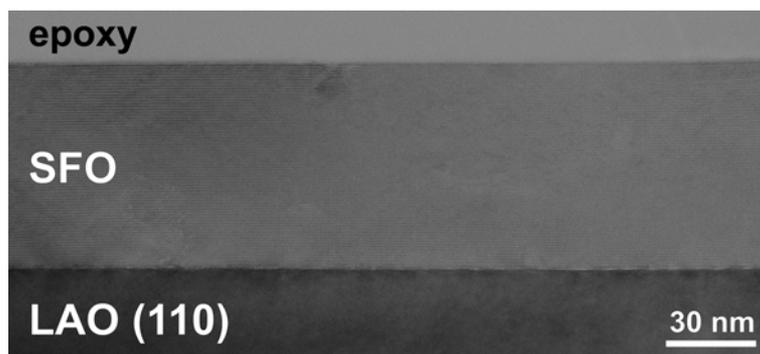


Figura 4.9: Imagen de baja magnificación de una película de SFO depositada sobre LAO.

#### 4.1.2 *Detalles de la estructura de las películas delgadas: ED*

En este apartado se analizan los patrones de difracción de electrones (ED) para el estudio en profundidad de los detalles de la microestructura de las películas. Se

mostrarán únicamente los resultados que corresponden a la misma muestra expuesta en la Figura 4.1, de 60 nm de espesor, y depositada sobre STO.

En la Figura 4.10.a, b y c se muestran los diagramas de ED de secciones de la muestra en las direcciones  $[102]_{\text{SFO}}^*$ ,  $[001]_{\text{SFO}}^*$  y  $[010]_{\text{SFO}}^*$  respectivamente.

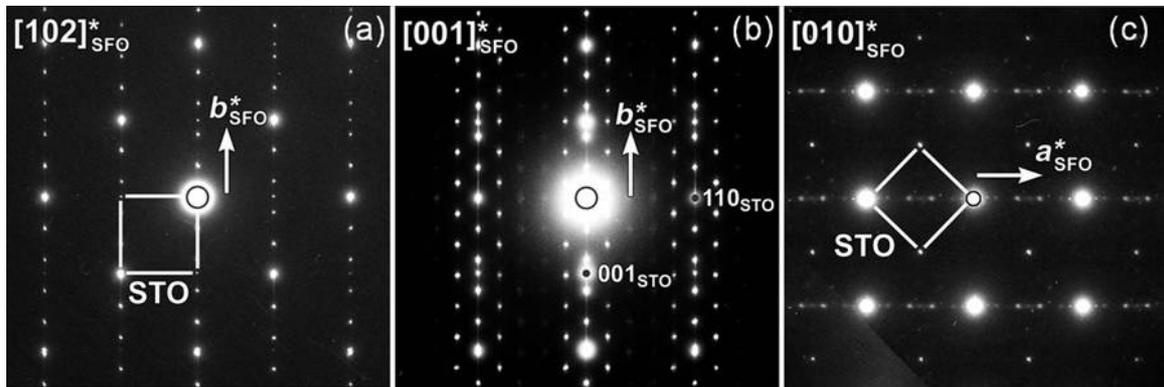


Figura 4.10: a, b y c) Difracción de electrones en las direcciones  $[102]_{\text{SFO}}^*$ ,  $[001]_{\text{SFO}}^*$  y  $[010]_{\text{SFO}}^*$  del SFO respectivamente.

Los patrones muestran la superposición del sustrato y de la capa. El patrón de la Figura 4.10.a muestra reflexiones de intensidad y distribución típicas del SFO, de los que se pueden obtener parámetros de red para la capa que coinciden con los medidos por difracción de rayos X. Por otro lado puede observarse que los patrones de la Figura 4.10.b y c difieren de la distribución típica del SFO en cerámica (esta diferencia puede apreciarse con más detalle si se comparan las imágenes reales con las simuladas para el SFO expuestas en la Figura 4.11). Sin tener en cuenta los *spots* provenientes del sustrato de STO las reflexiones de estos patrones, se pueden dividir en dos grupos:

- Las reflexiones principales, que corresponderían a los *spots* más brillantes, y que podrían indexarse de un modo simple en una red rómbica de parámetros cristalinos  $a_m = a/2$ ,  $b_m = b$  y  $c_m = c$ , siendo entonces  $a_m = c_m$  y donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son los parámetros de la fase conocida del  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ . Todas las reflexiones que aparecen en la Figura 4.10.a (excluyendo las que provienen del sustrato) corresponden a este grupo de reflexiones. En los patrones de la Figura 4.10.b y c serían las más intensas, que han sido indicadas con puntos amarillos en las imágenes de la Figura 4.11.a y b.
- Un conjunto de reflexiones más débiles, redondeados en verde en las imágenes de la Figura 4.11.a y b, y cuya posición aparece marcada con flechas, corresponden a reflexiones satélites de las principales. La presencia de ese conjunto de reflexiones

puede entenderse como debida a la formación de una estructura modulada a lo largo de la dirección  $a^*$ . Se utiliza esta representación, y no directamente la celda correspondiente a la periodicidad observada, ya que dependiendo de las características de las películas se observan variaciones en la modulación, que se explican de un modo más simplificado de esta manera, y que se detallan en el apartado 4.2. En la Figura 4.11 también se muestra la simulación del patrón de ED a lo largo de las direcciones  $[001]^*$  (c) y  $[010]^*$  (d) de la estructura teórica  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ <sup>iii</sup>, donde el tamaño de los *spots* es proporcional a su factor de estructura. Si se comparan estas imágenes con las experimentales obtenidas por ED (Figura 4.11.a y b, respectivamente) se pueden apreciar las diferencias en la periodicidad del subconjunto de reflexiones satélites entre la estructura teórica y las capas.

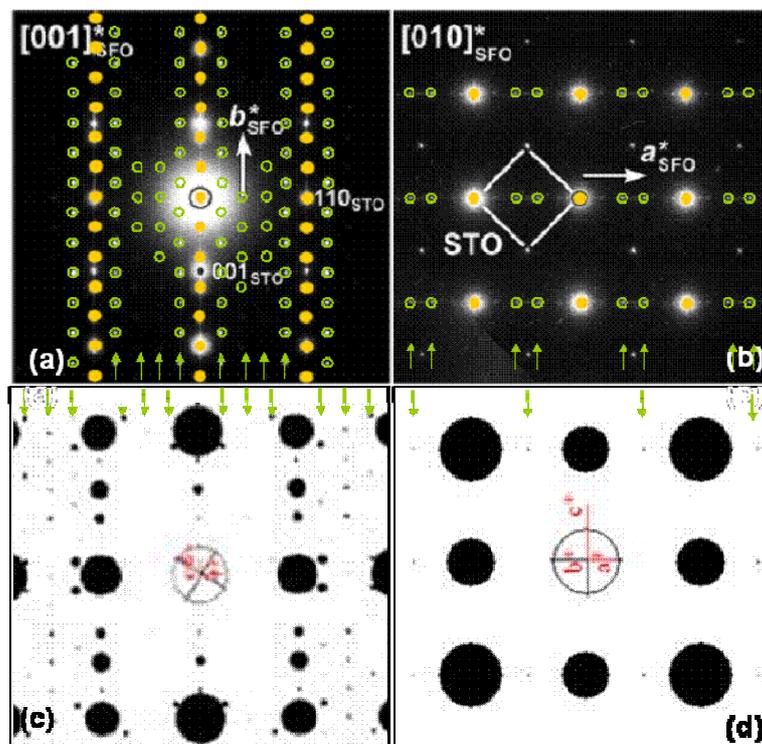


Figura 4.11: En la parte superior, patrón experimental de ED a lo largo de las direcciones  $[001]^*$  (a) y  $[010]^*$  (b) de SFO. En la parte inferior, simulación del patrón de ED en las direcciones  $[001]^*$  (c) y  $[010]^*$  (d) de la estructura teórica  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  [47].

<sup>iii</sup> Patrón simulado obtenido mediante el programa Carine utilizando la estructura reportada en [47].

## 4.2 Modelo estructural: Superestructura modulada de oxígeno

Para poder explicar los patrones de difracción de electrones y entender la estructura modulada que aparece a lo largo del eje  $a$  (picos satélite que aparecen en forma de *spots* más débiles a lo largo de la dirección  $a^*$  en la Figura 4.10.b y c), se introduce un vector de modulación  $\mathbf{q} = \alpha \cdot a_m^* \text{ iv}$ . En esta representación, la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  reportada en la literatura presentaría una modulación con una periodicidad de  $2a_m$  que correspondería a un valor de  $\alpha = 1/2$ . De modo general el valor de la modulación a lo largo de la dirección  $a$ , puede calcularse mediante los patrones de difracción con eje de zona en la dirección  $[001]^*$  del SFO, a partir de las posiciones relativas de ambos conjuntos de *spots* principales y satélites.

Para observar en el espacio real la modulación existente en las películas se presenta, en la Figura 4.12, la imagen de una sección transversal de la intercara SFO/STO de una capa de 60 nm de espesor [79] orientada con el mismo eje de zona  $[001]^*$ . La imagen real observada corresponde en la vertical a la dirección de crecimiento, paralela al eje  $b$  de la estructura de SFO; mientras que la horizontal es paralela al eje  $a$  del SFO. Los puntos más intensos corresponden a columnas de cationes de Sr, de modo que las líneas oscuras están centradas en la capa Fe-O de los bloques tipo perovskita, mientras que las líneas anchas brillantes están centradas respecto a la doble capa de Fe-O. En esta imagen se aprecia con claridad una variación de la intensidad de los puntos relacionados con la doble capa de Fe-O a lo largo de la dirección del eje  $a$ , que corresponde a una modulación de la estructura. La periodicidad de dicha modulación es aproximadamente cada 5 puntos brillantes. Puesto que en la dirección  $a$  la distancia entre columnas de Sr es de  $a_m/2$ , el periodo de la modulación equivale a  $5a_m/2$ , que correspondería en el espacio recíproco a un parámetro  $\alpha = 2/5$ .

---

<sup>iv</sup> En determinados materiales se observan modulaciones en forma de superestructuras con una periodicidad independiente de la correspondiente a la estructura base. Esto puede dar lugar a una extensa familia de fases relacionadas que de un modo simple se pueden describir en un espacio de 3+1 dimensiones donde la dimensión adicional corresponde al vector de modulación  $\mathbf{q}$ .

Esta modulación se observa igualmente sobre NGO, como se mostró anteriormente en la Figura 4.6.

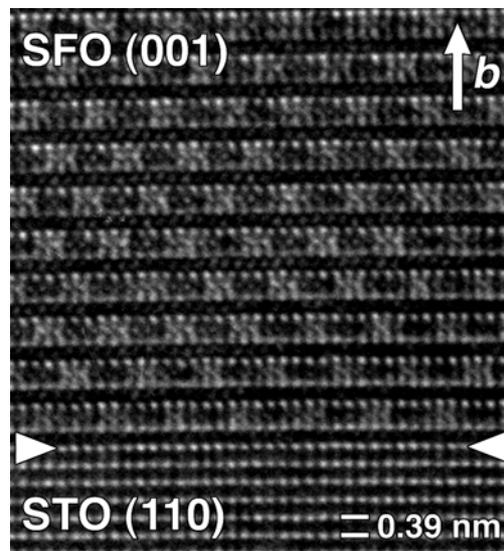


Figura 4.12: *Cross-section* de la interfase SFO/STO eje de zona [001].

En la Figura 4.13 se representa un esquema de la difracción de electrones correspondiente a dos estructuras moduladas con valores diferentes del parámetro  $\alpha$ . En (a) y (b) se muestran las secciones de la red recíproca de la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , es decir, la estructura ortorrómbica de parámetros de red  $a_m = a/2$ ,  $b_m = b$  y  $c_m = c$  ( $a$ ,  $b$  y  $c$  parámetros del SFO), para las orientaciones [001] y [010] respectivamente (que coincide con los patrones simulados que se mostraron en la Figura 4.11.c y d), y cuyo vector de modulación corresponde a un valor de  $\alpha = 1/2$ . En la Figura 4.13.c y d se muestran los esquemas equivalentes para un valor de  $\alpha = 2/5$  para las mismas orientaciones. Las reflexiones principales se indican con un círculo oscuro, mientras que las satélites corresponden a los cuadrados: oscuros para los satélites de primer orden, y más claros para los de segundo orden. En el esquema se observa que las reflexiones principales se mantienen en posiciones equivalentes para ambas estructuras. Sin embargo, se puede apreciar, tanto para el eje de zona [001] como para [010], cómo los *spots* correspondientes a las reflexiones satélite se desplazan a lo largo de  $a^*$ . En particular, el *spot* indexado como 0002 (satélite de orden  $n = +2$  de la reflexión 000), que se situaba en la posición central entre los dos *spots* de las reflexiones principales, se desdobra (en los dos *spots* indexados como 0002 y 200-2), dando lugar a un patrón muy similar a las imágenes obtenidas por ED mostradas en las Figura 4.10.b y c (y Figura 4.11.a y b) respectivamente.

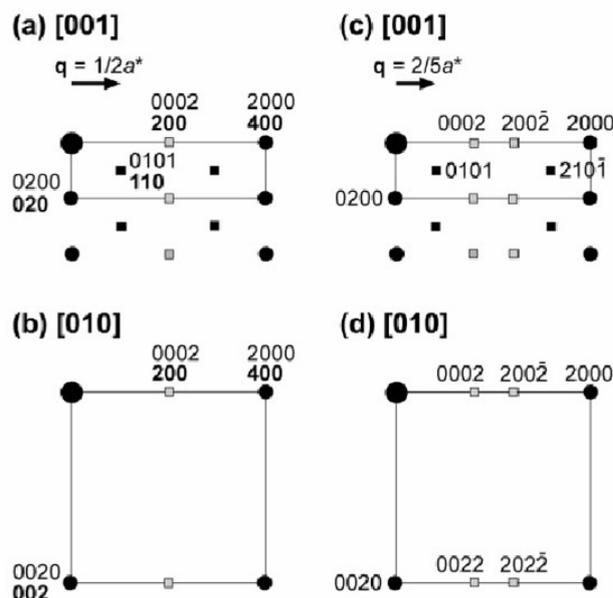


Figura 4.13: Esquema de ED del material masivo y la estructura modulada.

De las imágenes en alta resolución y de sus correspondientes patrones de difracción de electrones se desprende que la estructura de las películas no corresponde a la esperada para el material  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  reportada en la literatura. Estas peculiaridades fueron observadas de modo recurrente en películas obtenidas bajo diferentes condiciones de depósito, y sobre diferentes sustratos, y en ningún caso se obtuvo la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ .

Para explicar las peculiaridades de la estructura en capa se propone un modelo [78] basado en observaciones previas relativas a variaciones en la composición de oxígeno en la estructura de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  en estudios de difracción de neutrones, sincrotrón y espectroscopia Mossbauer sobre muestras cerámicas [48,53,77]. En estos estudios las variaciones en la estequiometría de oxígeno  $\delta$ , dan lugar a la formación de vacantes de oxígeno o átomos de oxígeno en posiciones intersticiales únicamente en el bloque no perovskita, como ya se había comentado en la introducción.

#### 4.2.1 Modelo estructural para $\alpha = 2/5$

Para entender el modelo propuesto para la estructura observada en las películas, y debido a que siempre se obtienen fases del material subestequiométrico,  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$ , se puede partir de una estructura de una fase “ideal”, el  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12}$ , donde la doble capa de óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ , se alterna a lo largo del eje  $b$  con los bloques perovskita [81].

Se puede obtener fases con una composición de oxígeno mayor insertando filas adicionales de oxígenos a lo largo de la dirección  $c$  y en una posición intermedia a lo largo de la dirección  $b$ ,  $c = [110]_p$ . La separación a lo largo de  $a$  entre las filas adicionales de oxígeno determina la periodicidad de la superestructura:  $n \times a_m/2$ . Con esta periodicidad, el contenido de oxígeno de la capa de óxido de hierro puede calcularse como  $\text{Fe}_2\text{O}_{2+2/n}$  que da lugar a la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+4/n}$ ; y donde la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  correspondería a  $n = 4$ . En general la periodicidad  $n$  de la estructura está relacionada con la componente del vector modulación  $\alpha = 2/n$  que correspondería a una composición  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+2\alpha\pm\delta}$  (se introduce  $\delta$  ya que cada estructura puede experimentar pérdida o ganancia de oxígeno manteniendo la modulación).

En la Figura 4.14 puede apreciarse la diferencia en la modulación de oxígeno entre la fase estequiométrica  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , que corresponde a  $\alpha = 1/2$  ( $n = 4$ ) y la fase con  $\alpha = 2/5$  ( $n = 5$ ) que corresponde al  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12.8}$  (y que se acerca mucho a los valores que se obtienen por ED en las películas, como se mostrará más adelante).

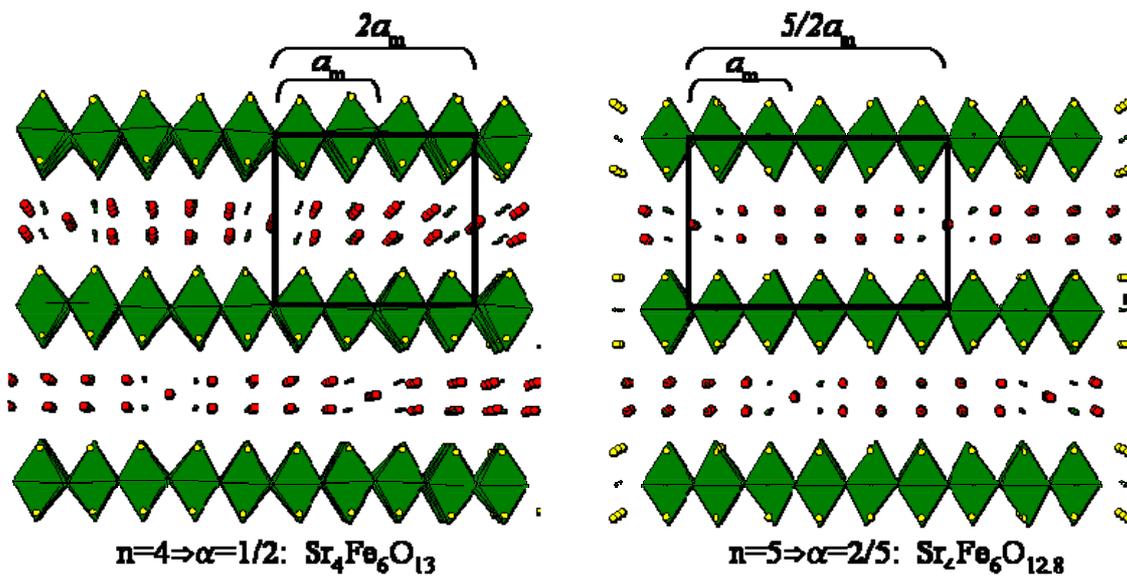


Figura 4.14: Esquema del plano  $a$ - $b$  ( $a$  en la horizontal) donde se detallan la distribución de los bloques de oxígeno de la fase del  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  y de la fase modulada con  $\alpha = 2/5$ .

El esquema de esta estructura con  $\alpha = 1/2$  está detallado en la Figura 4.15, donde se muestran los poliedros de coordinación Fe-O tanto para la capa de tipo perovskita como para la doble capa  $\text{Fe}_2\text{O}_{2.4}$ . Esta estructura está constituida por bloques tipo perovskita que se alternan a lo largo del eje  $b$  (perpendicular al plano) con capas de  $\text{Fe}_2\text{O}_{2.4}$ . A parte de la modulación de oxígeno, la estructura real debe incluir también

una modulación de desplazamiento significativo de las posiciones atómicas con el fin de evitar distancias demasiado cortas entre los átomos O-O y Fe-O. Estos desplazamientos dan lugar a que, en esta doble capa, parte de las pirámides tetragonales se transformen en bipirámides trigonales y se produzca un desdoblamiento de la capa a lo largo del eje  $b$ . El modelo completo se puede construir con el grupo espacial  $Bba2$  con parámetros de celda unidad:  $a = 2.775$  nm,  $b = 1.892$  nm y  $c = 0.557$  nm.

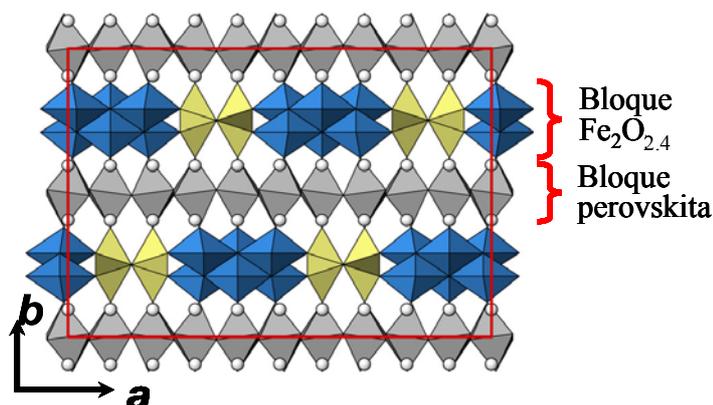


Figura 4.15: Modelo de la fase modulada con  $\alpha=2/5$ .

Los patrones de ED de esta estructura se pueden indexar mediante cuatro índices  $hklm$  correspondientes al vector  $\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}$ , con  $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^*$ , del grupo superespacial  $Xmmm(\alpha 10)0s0$  ( $Fmm2(\alpha 10)0s0$  con vector modulación  $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*$ ). Las condiciones de reflexión son HKLm:  $H+K+m = 2n$ ,  $H+L = 2n$  y  $K+L+m = 2n$ ; H0Lm con  $m = 2n$ .

#### 4.2.2 Variación con el tipo de sustrato

En la Figura 4.16 aparecen los patrones de difracción de electrones de la capa-sustrato para películas de unos 60 nm de espesor depositadas sobre STO (a), NGO (b) y LAO (c) en la dirección  $[001]^*$ . En las tres películas las reflexiones más intensas son debidas al sustrato, mientras que las más débiles corresponden a la capa. También en las tres aparecen las reflexiones satélites debidas a la modulación, aunque con pequeñas variaciones entre ellas. El valor obtenido experimentalmente mediante ED para el parámetro de modulación  $\alpha$  en las películas sobre distintos sustratos es:

- Película depositada sobre STO (Figura 4.16.a):  $\alpha = 0.36$  ( $n = 2/\alpha \approx 5.6$ ). Este valor corresponde a un valor intermedio entre el correspondiente a  $n = 5$  y  $n = 6$ , por lo que podría considerarse que se alternan, a lo largo del eje  $a$ , bloques de  $n = 5$  y  $n = 6$ .
- Película depositada sobre NGO (Figura 4.16.b):  $\alpha = 1/3$ , que corresponde a una periodicidad  $n = 6$ . A diferencia del patrón anterior se observa una columna de *spots* a lo largo de  $b$  en las posiciones intermedias entre dos columnas de reflexiones principales, que es consistente con la presencia de dominios de macla con su eje  $a$  girado  $90^\circ$  en el plano de modo que se superponen los patrones de difracción con eje de zona 100 y 001. Por otro lado, para  $n = 6$  existen dos tipos de secuencia de apilamiento de los planos  $\text{Fe}_2\text{O}_{2+\alpha}$  que dan lugar a dos grupos de simetría  $Cmc21$  y  $Pnc2$ , que se manifiestan por la presencia de *spots* en las posiciones intermedias entre dos columnas de reflexiones ( $0k1$ , con  $k = \text{par}$  o  $\text{impar}$ , respectivamente), y que parecen coexistir en esta película (nunca se han obtenido imágenes en las que sólo apareciera uno de los grupos de simetría).
- Película depositada sobre LAO (Figura 4.16.c):  $\alpha = 0.43$  ( $n \approx 4.7$ ). El patrón de ED  $[100]^*$  de la capa de SFO no muestra filas de reflexiones en las posiciones  $0kl$ , siendo  $l = \text{impar}$ . Esto estaría de acuerdo con los grupos espaciales  $Iba2$  y  $Bba2$  de los compuestos correspondientes a  $n = 4$  (el  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ ) y a  $n = 5$  (el  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12.80}$ ) respectivamente.

A partir de los valores de la modulación para las películas obtenidos de los patrones de ED junto con el modelo descrito, en el que se relaciona modulación y contenido de oxígeno, se puede realizar una estimación inmediata del contenido de oxígeno de cada película:  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+2\alpha+\delta}$ .

Por otro lado, de las diferencias observadas en los patrones de ED analizados, parece evidente que existen variaciones importantes de la estructura en función del sustrato utilizado. Este hecho podría estar íntimamente relacionado con las diferencias en el estado de tensión de estas películas en función del sustrato. Para comprobar la validez de esta suposición se consideró oportuno realizar un estudio sobre películas de diferente espesor (distinto grado de tensión) que se describe en el apartado siguiente.

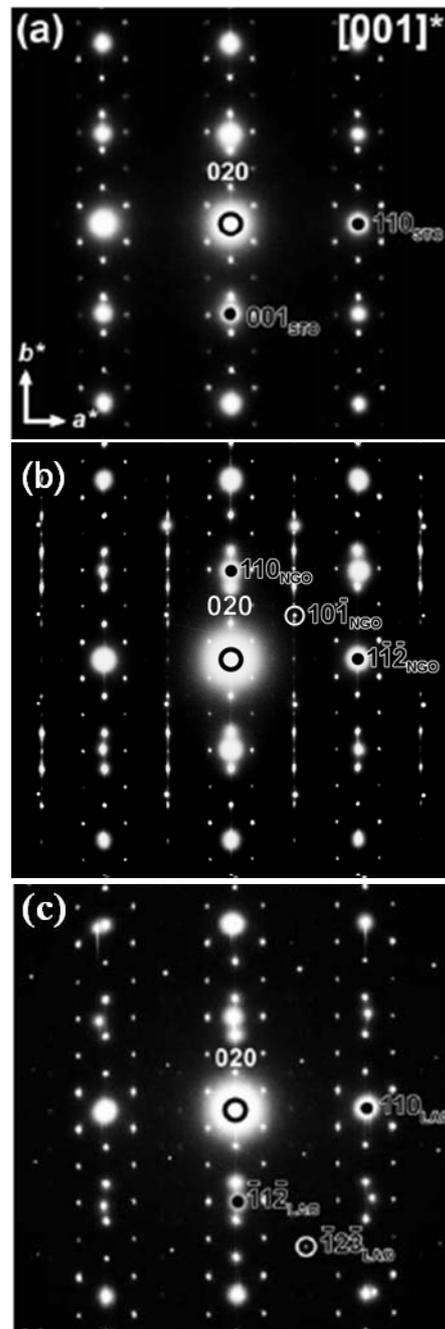


Figura 4.16: Difracción de electrones en la dirección  $[001]^*$  sobre distintos sustratos: STO (a), NGO (b) y LAO (c).

#### 4.2.3 Variación con el espesor

Como ya se ha descrito anteriormente, la periodicidad de la modulación de oxígeno se refleja en el espacio recíproco por la presencia de picos satélites a lo largo de la dirección  $a^*$ . La medida de la posición de estas reflexiones para un amplio conjunto de películas depositadas sobre STO, NGO y LAO, con espesores de entre 17 y 280 nm, se realizó mediante XRD de baja resolución a partir de las posiciones relativas de las

reflexiones satélite  $1\bar{1}30$  y  $4\bar{1}60^v$ , con respecto a las reflexiones principales  $0\bar{1}40$  y  $3\bar{1}70$ , respectivamente, en los mapas del espacio recíproco como los que se muestran en la Figura 4.17 [79]. En los mapas de la muestra de mayor espesor, 280 nm, aparecen señaladas las posiciones en las que tendría que aparecer tanto la reflexión  $1\bar{1}30$  como la  $3\bar{1}70$  en los casos extremos en los que el valor de  $\alpha$  fuera  $2/5$  (que equivale  $n = 5$ , lo que sería equivalente a un contenido de oxígeno de 12.8) y  $1/2$  (que equivale a un  $n = 4$ , la fase estequiométrica, con contenido de oxígeno 13.0).

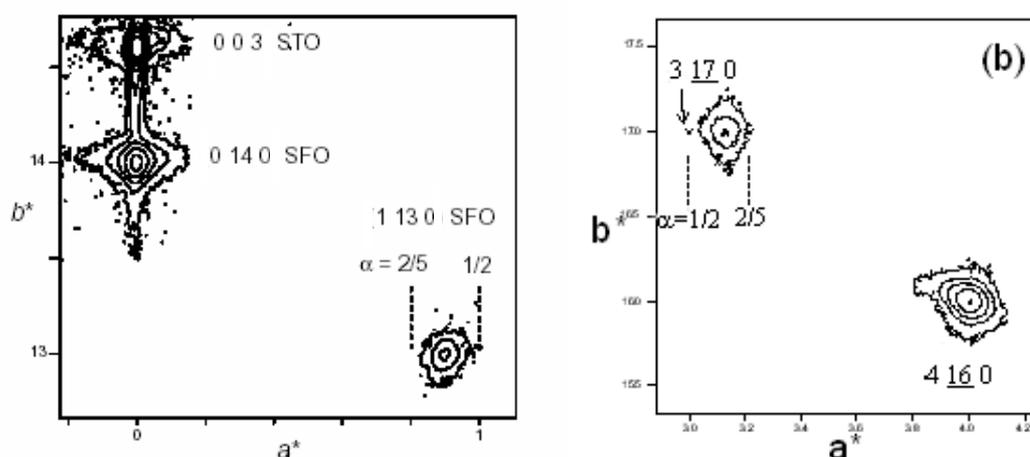


Figura 4.17: Mapas del espacio recíproco de las reflexiones  $1\bar{1}30$  (a) y  $3\bar{1}70$  (b), utilizadas para el estudio de la modulación en oxígeno, para una película de  $\sim 280$  nm sobre STO.

En los mapas se puede observar cómo tanto la reflexión  $1\bar{1}30$  como la  $3\bar{1}70$  se sitúan entre ambas posiciones, por lo que el valor del parámetro  $\alpha$ , en este caso, estaría entre los valores límites de  $2/5$  y  $1/2$ . Para todas las películas con espesores que varía entre 5 y 280 nm y depositadas sobre distintos sustratos, los valores de  $\alpha$  se encuentran entre 0.399 y 0.440 [79]. Al no obtener nunca valores del parámetro de la modulación  $\alpha$  con un número racional exacto, que diese un número entero del periodo  $n$  ( $\alpha = 2/n$ ), es posible asegurar que la estructura del material corresponde a una fase inconmensurada con un valor de  $\alpha$  intermedio a lo largo del volumen total de la muestra. El caso límite de las estructuras conmensuradas más cercanas corresponderían a los valores de  $\alpha = 2/5$  y  $1/2$  indicados en la Figura 4.17.

<sup>v</sup> Para la notación de las reflexiones se utilizan los índices  $hkl$  que corresponden a la estructura  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ .

En la Figura 4.18 se representa el parámetro  $\alpha$  para películas de diferente espesor en función de su parámetro de red en el plano,  $a$  (eje de abscisas inferior) y de la correspondiente deformación en el plano,  $-\varepsilon_{\parallel}$  (eje de abscisas superior). También aparece en el gráfico, en el eje de ordenadas derecho, el contenido de oxígeno correspondiente a cada valor de la modulación según el modelo propuesto a partir de las observaciones de microscopia electrónica (no considerándose las posibles variaciones de  $\delta$ ). De igual modo aparecen representadas las barras de error, tanto del parámetro de la modulación como del parámetro en el plano, para películas sobre diferentes sustratos. Sólo se han representado los errores correspondientes a un dato por cada sustrato, para dar mayor claridad al gráfico, ya que todos ellos son similares, según el sustrato utilizado.

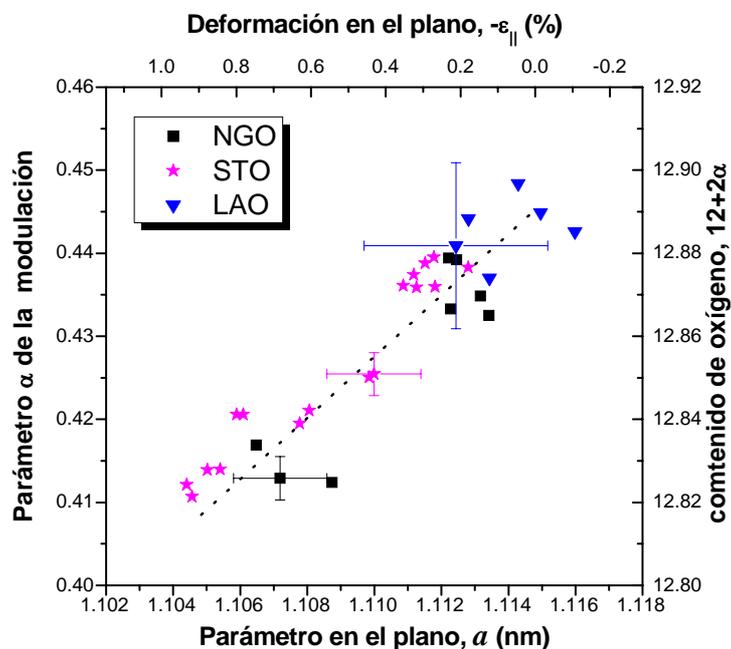


Figura 4.18: Parámetro  $\alpha$  en función del parámetro en el plano,  $a$  y de la deformación.

En esta representación parece observarse una correlación lineal entre el parámetro  $\alpha$  y el parámetro en el plano  $a$ . Cuanto menor es el parámetro  $a$ , es decir, cuanto más deformada está la capa debido a la tensión (que se produce para las películas de menor espesor), menor es el parámetro  $\alpha$ , lo que indica, a su vez, un menor contenido de oxígeno. Para las películas con mayor parámetro  $a$ , las más relajadas (que corresponden a mayores espesores) el valor del parámetro  $\alpha$  es mayor y, por tanto, también lo es el contenido de oxígeno de las mismas. Este comportamiento parece indicar que la variación de oxígeno en la estructura, a través de la modulación a lo largo

de  $a$ , interviene como mecanismo de relajación de la tensión, conjuntamente con los mecanismos clásicos de formación de dislocaciones.

Debido a que existen dificultades en la medida tanto del parámetro en el plano,  $a$ , como de la deformación en esa dirección para películas de poco espesor, especialmente para las depositadas sobre LAO (como ya se explicó en el capítulo anterior), se ha optado por la representación del parámetro  $\alpha$ , en función del parámetro en la dirección de crecimiento de la película, es decir, el perpendicular al plano  $b$  (Figura 4.19). En el mismo gráfico, en el eje de abcisas superior, se muestra la deformación en esa dirección así como el contenido de oxígeno correspondiente a cada valor de la modulación según el modelo explicado, en el eje derecho de ordenadas.

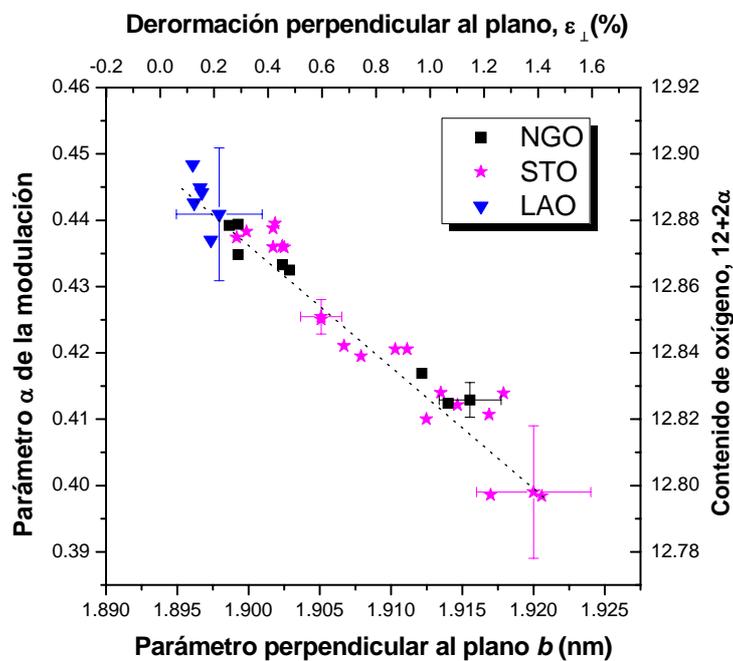


Figura 4.19: Parámetro  $\alpha$  en función del parámetro perpendicular al plano  $b$  y de la deformación en esa dirección.

Así es posible apreciar la misma correlación lineal entre la variación del parámetro  $\alpha$  de la modulación y el parámetro  $b$ , pero en sentido inverso al que presenta con respecto al parámetro  $a$ , ya que, como se ha mostrado en el apartado 3.2.4, ambos parámetros de red tienen una variación contraria con el espesor. Estos resultados indican, nuevamente, la estrecha relación entre el estado de tensión de las películas y la modulación en su estructura, tal y como se apuntó a partir de las observaciones de difracción de electrones en el apartado 4.2.2.

Para las películas ultra delgadas la intensidad de las reflexiones satélite en XRD es muy débil, lo que dificulta la determinación del parámetro  $\alpha$  con precisión, por lo que se propuso un experimento de GIXRD con radiación sincrotrón (experimento que será comentado en profundidad en el apartado 4.3). Así, los valores de las películas de menor espesor incluidos en la Figura 4.19 (aquellos con mayores valores de  $b \sim 1.9200$  nm, también representados en la Figura 3.12 y 3.14) han sido obtenidos mediante difracción de rayos X con radiación sincrotrón. Mediante este experimento fue posible determinar con detalle tanto el parámetro  $b$  perpendicular al plano, como el parámetro  $\alpha$  de la modulación, pero no se pudo obtener un parámetro  $a$  en el plano debido al solapamiento de las contribuciones del sustrato para las reflexiones medidas (motivo por el cual no se reflejan en la Figura 4.18).

### **4.3 Afinamiento del modelo estructural: Experimento de GIXRD**

Con el fin de estudiar la estructura de las películas de menor espesor y de comprobar el modelo propuesto de las observaciones de microscopia, se realizó un experimento de GIXRD (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) utilizando radiación sincrotrón en la línea ID32 del ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) de Grenoble (Francia), con la colaboración del Dr. Xavier Torrellas (ICMAB).

Para el desarrollo de este experimento se utilizaron cuatro películas de distintos espesores (5.1, 9.7, 27.3 y 48.7 nm, determinados mediante reflectometría de RX) depositadas sobre STO. El objetivo principal del estudio comparativo de estas muestras era el de obtener información acerca de las variaciones estructurales que presentan las películas en función de su espesor. Se intentaba dilucidar si las películas se relajan progresivamente a lo largo de todo el espesor, a través de un cambio progresivo de la modulación de la estructura desde la interfase con el sustrato hasta la superficie, o si bien existía algún otro mecanismo de relajación de las tensiones. Se optó por un análisis de GIXRD ya que mediante incidencia rasante es posible estudiar familias de planos prácticamente perpendiculares al plano de la superficie que son inaccesibles en difractómetros con geometrías convencionales y, así, reconstruir el espacio recíproco prácticamente en su totalidad. En nuestro caso particular se analizó la intensidad de rayos X difractada para un conjunto discreto de reflexiones HK a lo largo de la

dirección  $L$  de modo continuo desde  $L = 0$  hasta  $L = 20$  ( $L$ -scan) (tomando  $L$  en la dirección perpendicular al plano de la película).

Además, a pesar de que la difracción de rayos X no es muy sensible a los elementos ligeros, la presencia de modulación en el contenido de oxígeno induce sutiles variaciones en las posiciones de los cationes que acompañan a dicha modulación, que tienen un peso apreciable en la intensidad difractada, y que por lo tanto pueden ser detectadas. Se pretendía usar esta propiedad para tratar de estudiar la posición atómica de los átomos de oxígeno responsables de la modulación y deducir la evolución estructural del contenido de oxígeno de las películas a lo largo del espesor. Se intentó, en definitiva, llevar a cabo un análisis similar al habitual mediante el método de CTR (*Crystal Trucation Rods*).

Es necesario señalar que, a partir de este párrafo, en todo este apartado, y debido a que convencionalmente en este tipo de experimento la dirección perpendicular al plano a lo largo de la cual se realizan los barridos es la  $c$  (que corresponde al índice  $L$ ), se ha optado por intercambiar  $b$  y  $c$ . De este modo  $c$  será el parámetro perpendicular al plano (llamado hasta ahora  $b$ , según la nomenclatura cristalográfica anterior de la bibliografía). Nótese entonces que los ejes  $a$  y  $b$  de la celda son paralelos a la superficie de los sustratos. Teniendo en cuenta esta nueva nomenclatura las condiciones de reflexión de la celda con modulación  $\alpha = 2/5$  serán las descritas anteriormente intercambiando  $K$  por  $L$ , y aparecen señaladas en la Tabla 4.1 para facilitar su comparación con los resultados obtenidos de los  $L$ -scans:

$HKLm:$	$H+L+m = 2n$	(a)
	$H+K = 2n$	(b)
	$K+L+m = 2n$	(c)
$HK0m:$	$m = 2n$	(d)

Tabla 4.1: Condiciones de reflexión de la celda con modulación  $\alpha = 2/5$ .

Se ha utilizado la notación de 3+1 dimensiones  $HKLm$ , donde la dimensión adicional corresponde al vector de modulación (y  $m = \pm 1, \pm 2$ . corresponde a los satélites de 1<sup>er</sup> y 2<sup>o</sup> orden, respectivamente).

### 4.3.1 *L-scans de la película de 5 nm*

Se han realizado *L-scans* en la película de 5 nm en un conjunto de posiciones del espacio recíproco con  $HKm$  fijos que verifican la condición  $H+K = 2n$ , y que aparecen representados en la Figura 4.20. Las posiciones para  $m$  corresponden a la estructura modulada con  $\alpha = 2/5$  (que fue la observada para este espesor).

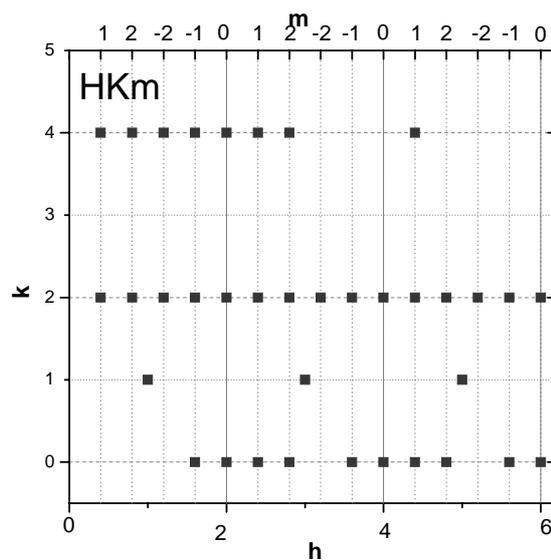


Figura 4.20: Puntos del espacio recíproco donde se midieron *L-scans* para la muestra de 5 nm.

Los barridos a lo largo de la dirección perpendicular al plano (*L-scans*) se realizaron de dos modos diferentes. Primero como *L-scans* continuos, seleccionando un  $HK$  fijo y realizando el barrido en  $L$ . Segundo, realizando barridos *rocking* en torno a un valor de  $HK$  para un conjunto discreto de valores de  $L$ . En la Figura 4.21 aparecen una serie de *L-scans* para  $H$  y  $K$  pares y  $m = 0, \pm 1, \pm 2$ . En las gráficas aparecen con líneas rojas los resultados obtenidos mediante *L-scans* directos, mientras que los valores representados mediante símbolos provienen de las curvas *rocking*. Nótese que en los gráficos de las reflexiones  $2KL0$  y  $4KL0$  (para los diferentes valores de  $K$ ) aparecen los máximos debidos al sustrato en las posiciones  $L = 0, 5, 10, 15$  y  $20$  como corresponde<sup>vi</sup>, y que no permitirán apreciar la contribución de la capa en estos puntos. Cabe señalar

<sup>vi</sup> La periodicidad de la estructura de la película a lo largo del eje  $Z$  es  $\approx 1.92$  nm, aproximadamente 5 veces la del sustrato de STO  $a = 0.3905$  nm.

que, mientras que para las curvas *rocking* se optimizaba la posición en HK, realizando medidas a derecha e izquierda de cada reflexión para hacer correcciones de fondo, para los *L-scans* la posición HK no fue optimizada. Este hecho, podría ser el principal causante de las diferencias que se observan en algunas medidas para los datos obtenidos por ambos métodos, como puede apreciarse, por ejemplo, en las gráficas 20L2 o la 20L-2.

Se procede así a analizar los resultados de los *L-scans* en función de las condiciones de reflexión expuestas en la Tabla 4.1.

Para el valor  $L = 0$ , si se verificase la condición (d), aparecerían un máximo sólo para los  $m$  pares. Esta condición se cumple para todos los HK medidos, si bien en el caso de 24L2, no se aprecia con claridad.

Para  $L \neq 0$ , y considerando únicamente aquellas reflexiones con H y K par (que son las que se muestran en la Figura 4.21) las condiciones de reflexión se pueden simplificar en que habrá un máximo en L siempre que tenga la misma paridad que  $m$ , es decir, si ambos son pares o ambos impares (condición (b) de la Tabla 4.1). Observando los valores medidos es posible comprobar que se cumple en la mayoría de los casos aunque no siempre es así. Prestando atención a los gráficos con  $K = 0$  (los de la columna de la izquierda de la Figura 4.21) se observa que se cumple lo esperado (máximo en L par cuando  $m$  es par y en L impar cuando  $m$  es impar). Sin embargo, en el *scan* 40L0 aparecen unas débiles reflexiones que se repiten con una periodicidad que equivale a un parámetro de red de 22.97 nm y que provendrían de una fase hexaferrita ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) [82]. Dicha fase ya había sido observada en películas depositadas a elevadas  $p\text{O}_2$  (apartado 3.1.1). De este modo, sin tener en cuenta la posible presencia de la fase hexaferrita, para  $K = 0$  se cumpliría el modelo estructural obtenido mediante observaciones de HREM.

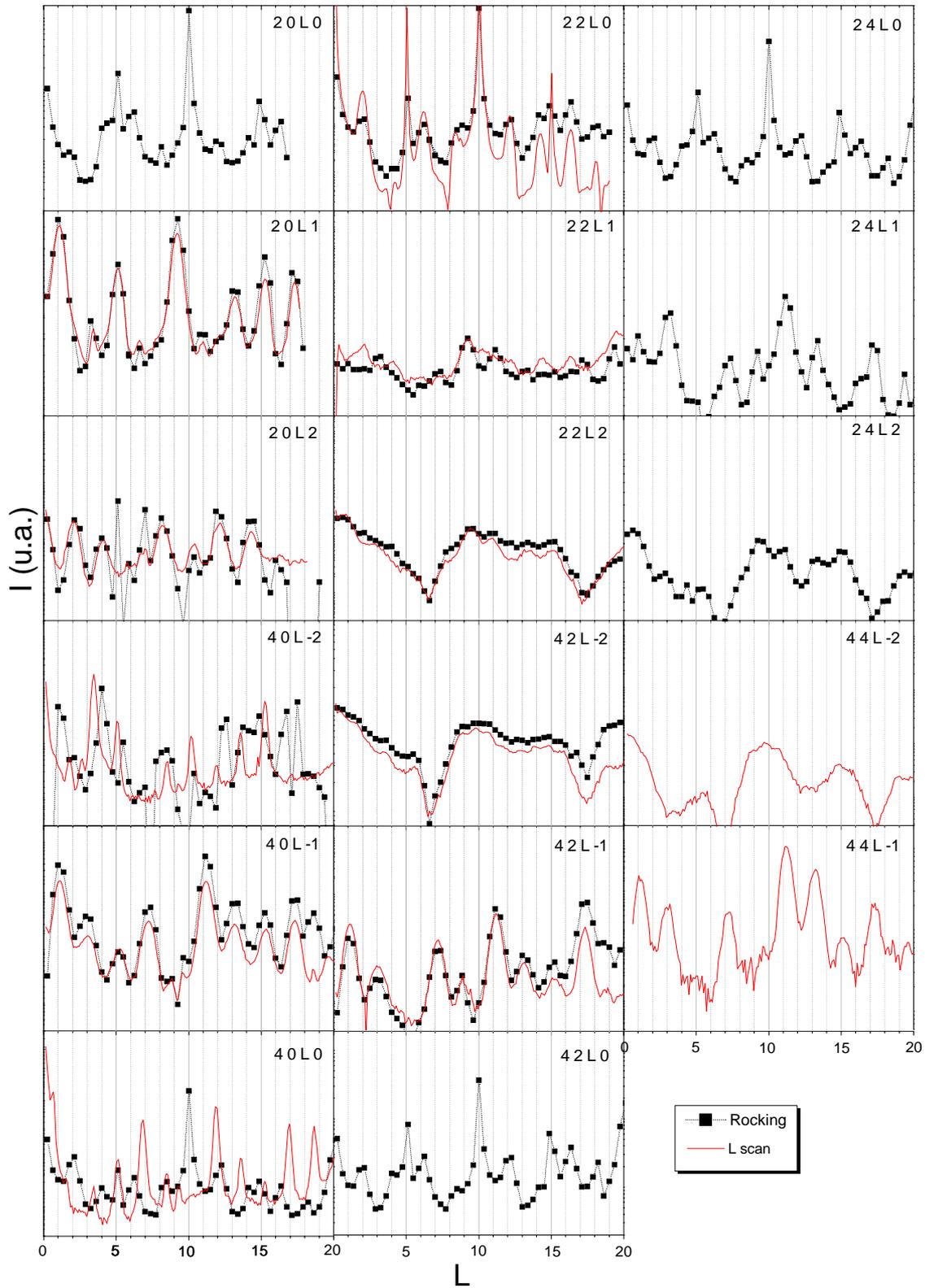


Figura 4.21: Algunos L-scans de la película de 5 nm.

Para  $K = 2, 4$ , los patrones se corresponden básicamente con lo esperado según el modelo, para las  $m = 0, +1$  y  $-1$ . En ellos no aparece ninguna reflexión no esperada, aunque algunos máximos que deberían aparecer no lo hacen (posiblemente debido a su

baja intensidad) como es el caso de 2240, ó la 425-1. Una excepción es el *L-scan* de  $22L+1$  para el que se obtienen una serie de máximos en  $L$  par que, aunque no tienen mucha intensidad, no se corresponden con los criterios del modelo (no se cumple la condición (a) de la Tabla 4.1). También presentan anomalías los patrones correspondientes a  $m = +2$  y  $-2$ . Se aprecia claramente que las formas de estas curvas, muy similares entre sí, difieren notablemente de las obtenidas para  $K = 0$  (cuando el modelo predice que se deberían obtener patrones semejantes). En estos casos, en lugar de presentar máximos bien definidos correspondientes a picos estrechos, aparecen picos anchos, como si se tratase de una convolución de varios picos cercanos cuya envolvente parece tener una periodicidad cercana a  $L = 5$ , es decir, cercana a la periodicidad de la perovskita ( $\sim 0.385$  nm). Este comportamiento podría ser ocasionado por el solapamiento de reflexiones satélites de 3<sup>er</sup> orden, por ejemplo, la  $2KL+2$  y la  $4KL-3$  ó la  $4KL-2$  y la  $2KL+3$ ; o bien por la presencia de algún tipo de defecto que alterase localmente la estructura.

Debido a la existencia de dichas anomalías con respecto al modelo estructural no fue posible obtener un buen ajuste de los datos experimentales mediante el método de CTR. Este experimento conduce a la conclusión de que el modelo obtenido por HREM no es completamente correcto y que, si bien se adapta perfectamente a todo lo que ocurre en  $K = 0$ , no explica satisfactoriamente las observaciones a  $K \neq 0$ .

Un reciente estudio experimental realizado sobre monocristales de SFO a partir de observaciones de difracción de rayos X, desarrollado por el grupo de Perez *et al* [74,83], presenta ciertas coincidencias con las observaciones anteriormente descritas sobre las películas. Los patrones de difracción presentan una componente difusa a lo largo de  $L$  precisamente para  $K \neq 0$ , y con una periodicidad en torno a  $10c^*$ , que se asemeja bastante a la observada en las películas. Esta componente difusa es asociada con la presencia de cierto desorden planar coherente, aunque no llegan a determinar su origen.

#### 4.3.2 Dependencia con el espesor

En la Figura 4.22 se muestran en detalle los *L-scans* para las cuatro películas con distintos espesores, en las posiciones  $K = 2$ ,  $H = 2, 4$  y  $m = \pm 1, \pm 2$ . Se evitan así los

puntos del espacio recíproco donde existe solapamiento con las reflexiones del sustrato. Se midieron otros *L-scans* para las películas de 10, 25 y 50 nm pero no parecen aportar información adicional para la determinación de la estructura real de las películas y, por lo tanto, no se incluyen en esta memoria.

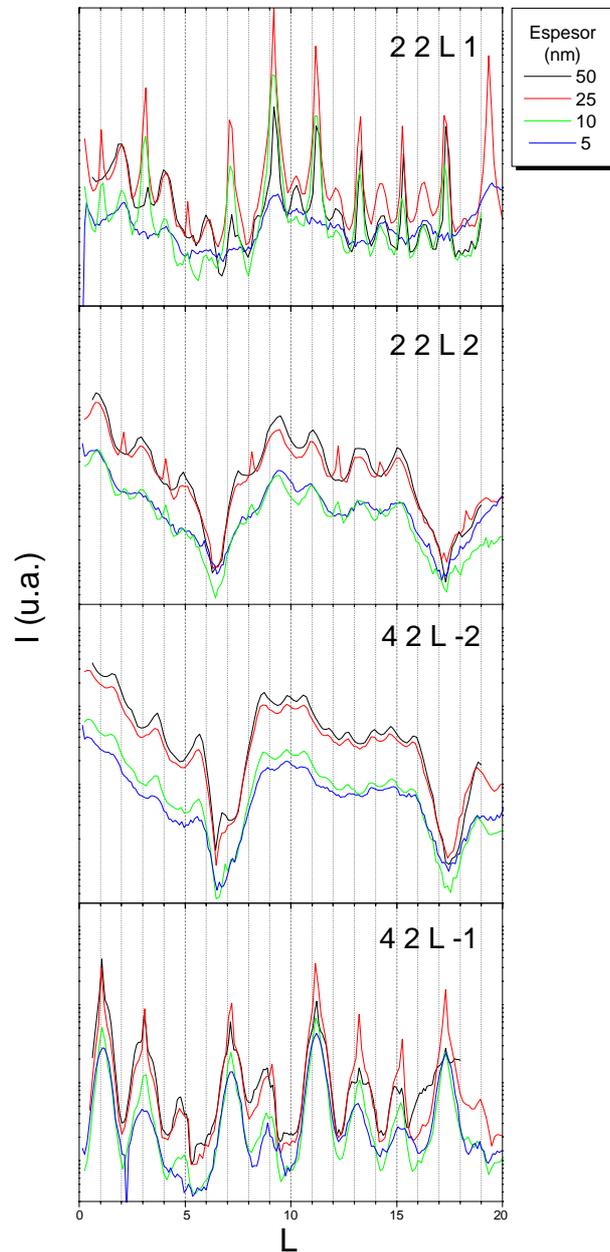


Figura 4.22: *L-scans* en diferentes posiciones para películas de diferentes espesores: 5, 10, 25 y 50 nm.

Básicamente se observa para cada  $hklm$  el mismo patrón en  $L$  con intensidades crecientes en función del espesor de la película.

Si se realiza un análisis por separado de lo que ocurre en los distintos *L-scans* de la Figura 4.22 se observa:

- 22L+1: a pesar de que las reglas de reflexión indicarían que sólo deberían aparecer máximos en *L* impar, se observan máximos tanto en *L* impar como en *L* par, bien definidos aunque con una clara diferencia de forma entre ellos. Mientras los picos de *L* impar son estrechos, los de *L* par presentan menor intensidad y mayor anchura (esto se aprecia con claridad en la película de 25 nm).
- 22L+2: aparecen máximos de intensidad básicamente en *L* impar, aunque de gran anchura, contradiciendo la regla de reflexión esperada. Sin embargo las películas de 5 y 15 nm presentan además máximos muy estrechos en *L* pares.
- 42L-2: tienen una forma similar a la observada para las 22L2 y presenta, para todos los espesores, máximos tanto en *L* pares como impares, aunque los impares a valores bajos de *L* no se aprecian con claridad.
- 42L-1: sólo se observan máximos en *L* impar, que corresponde a lo esperado según el modelo, aunque la forma que presentan es un tanto peculiar. Se puede apreciar (en las películas de mayor espesor) una clara contribución doble, formada por un pico estrecho y un pico de mayor anchura.

En general no se observan diferencias llamativas en función del espesor, pero los *L-scans* representados sí reflejan el grado de complejidad de la estructura cristalina del material, definida ya desde los primeros estadios de crecimiento en películas tan delgadas como 5 nm (espesor equivalente a unas 2-3 celdas unidad).

#### **4.4 Resumen**

En este capítulo se detalla un estudio estructural de las películas epitaxiales, con orientación *b*, depositadas sobre sustratos de STO, NGO y LAO, mediante HREM, ED y GIXRD.

Las imágenes obtenidas mediante HREM confirman el crecimiento epitaxial de todas las películas, muestran defectos estructurales típicos de las películas delgadas (como dislocaciones y paredes entre dominios de antifase) y permiten observar la formación de una interfase en las películas depositadas sobre STO y NGO (de no más de 4 nm sobre STO y de hasta 10 nm sobre NGO). Esta interfase se identifica como una

perovskita  $\text{SrFeO}_3$ , aunque en las películas depositadas sobre NGO, y mediante un estudio de HAADF, se determinó que esta capa de interfase corresponde a una interdifusión de elementos entre película y sustrato. La presencia de dislocaciones en la interfase de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  permite relajar parte de la tensión acumulada durante el crecimiento epitaxial de estas películas. Por otro lado, en las películas depositadas sobre LAO, que no presentan ninguna interfase, se observa gran densidad de dislocaciones en la intercara entre el sustrato y la película, que relajan la tensión. Estas observaciones tendrán unas importantes repercusiones en las propiedades de transporte como se detallará en el capítulo siguiente.

Mediante difracción de electrones se observó la presencia de una superestructura modulada incommensurada. Esta superestructura se pone de manifiesto por la aparición de picos satélites en la dirección  $a^*$  que no pueden ser indexados en los patrones de ED de la estructura teórica del  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ . Estas reflexiones satélites varían ligeramente su posición dependiendo de las características de crecimiento de las películas (espesor y sustrato). Esta modulación se puede describir a partir de un modelo que parte de una estructura “ideal” el  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12}$ . Las diferentes fases con una composición de oxígeno mayor se pueden entender insertando filas adicionales de oxígenos con periodicidad  $n$ . De este modo el contenido de oxígeno de la doble capa de óxido de hierro puede calcularse como  $\text{Fe}_2\text{O}_{2+2/n}$ , que da lugar a la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+4/n\pm\delta}$ , estando  $n$  relacionada con la componente del vector modulación  $\alpha = 2/n$  (e introduciendo  $\delta$  para la ganancia o pérdida de oxígeno sin variaciones estructurales). Con los patrones de ED en la dirección adecuada, es posible medir el parámetro  $\alpha$  de la modulación de las películas, y se observa que hay diferencias que dependen del sustrato sobre el que crecen las películas.

Las variaciones de la modulación se miden, mediante determinación por XRD de la posición de distintas reflexiones del espacio recíproco a partir de las cuales se puede calcular el valor de  $\alpha$ . Esto permite realizar un estudio detallado de las variaciones de la modulación en función de la deformación de las películas (que depende tanto del espesor como del sustrato sobre el que han sido depositadas). Los resultados parecen indicar que la variación del contenido de oxígeno en la estructura, a través de la modulación a lo largo de  $a$ , interviene como mecanismo de relajación de la

tensión, ya que cuanto más deformada está la capa, debido a las tensiones inducidas por el sustrato, menor es el parámetro  $\alpha$  (y por tanto menor es el contenido de oxígeno).

Mediante XRD, utilizando radiación sincrotrón, se pudo calcular el parámetro  $\alpha$  de la modulación para películas de muy poco espesor, así como realizar barridos a lo largo de la dirección perpendicular al plano. Estos estudios permitieron comparar los resultados obtenidos con los esperados según el modelo propuesto a partir de las observaciones de HREM. Resultó que existen discrepancias sustanciales entre ambos, por lo que, aunque la estructura real para las películas no debe diferir demasiado del modelo propuesto, éste no explicaría satisfactoriamente todos los diagramas de difracción de RX obtenidos para los distintos planos a lo largo de la dirección perpendicular al plano del SFO.

## Capítulo 5

### Propiedades de transporte

Para caracterizar las propiedades de transporte de las películas de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  se realizaron medidas de conductividad eléctrica en configuración planar (Figura 5.1), variando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 750-800 °C. Se midieron las películas en distintas atmósferas con diversas presiones parciales de oxígeno (principalmente se varió entre 1 atm de  $\text{O}_2$  hasta 1 atm de Ar, aunque también se hicieron medidas a  $p\text{O}_2$  menores).

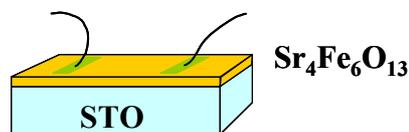


Figura 5.1: Medidas de conductividad en configuración planar.

En primer lugar se llevó a cabo un intento de obtener la conductividad mediante el método de las 4 puntas en DC pero posteriormente, y debido a la posible existencia de fenómenos de polarización de las películas en la zona de los contactos, se optó por hacer las medidas a 2 puntas en AC por espectroscopia de impedancias. Mediante este método se puede verificar la contribución de polarización de los contactos o cualquier capacitancia asociada al material o al montaje experimental.

A continuación se describen los resultados obtenidos por el método de 2 puntas en AC.

## 5.1 Conductividad eléctrica: medidas AC en configuración planar

Para realizar las medidas de conductividad AC se usó un analizador de impedancias HP4192 descrito en el apartado de montaje y caracterización (2.2.4) junto a un horno tubular, con el que se varió la temperatura desde ambiente a 800 °C. Las medidas se realizaron en distintas atmósferas con distinta presión parcial de oxígeno y un flujo de gases dinámico de unos 100 cm<sup>3</sup>/min.

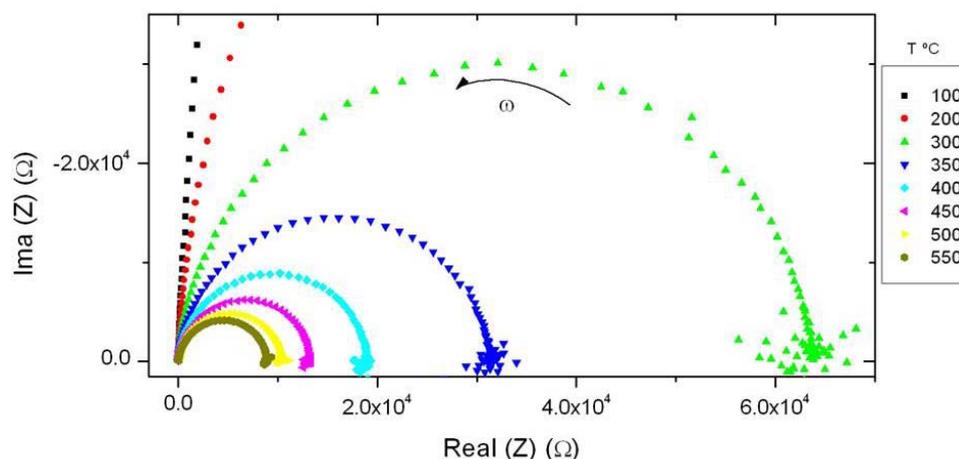


Figura 5.2: Arcos de impedancia de una muestra de 180 nm sobre STO a distintas temperaturas, muestra SRFE22.

La Figura 5.2 muestra una representación de la parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real, para diversas temperaturas, entre 100 °C y 550 °C. La respuesta de las películas resultó ser en todos los casos un arco simple, que se ajusta perfectamente a un circuito equivalente formado por un RC en paralelo, de donde se obtiene de forma inmediata el valor de la resistencia de la muestra cogiendo la intersección del arco con el eje real. A medida que se va aumentando la temperatura los arcos se hacen más pequeños al hacerse la muestra más conductora. El valor de la capacidad, obtenido del valor de la frecuencia a la que la parte imaginaria de la impedancia es máxima, de 12 pF, se mantiene constante con la temperatura y corresponde a la capacidad del dispositivo experimental y no a una capacidad asociada a la muestra medida.

El programa de simulación utilizado para ajustar los datos a un circuito equivalente fue el ZView (de Scriber Associates). Ajustando los datos a un arco, se obtuvo en todos los casos el valor de la resistencia y del condensador del circuito

equivalente, incluso para aquellos valores de la temperatura en los que el arco no se completa a bajas frecuencias (5 Hz), debido al límite de medida del analizador ( $\sim 1 \text{ M}\Omega$  de impedancia de entrada).

Es posible calcular una conductancia normalizada según la geometría de los contactos, a partir de las medidas de espectroscopia de impedancias. Así de (2.6) se obtiene:  $\sigma \cdot e = \frac{1}{R} \frac{d}{l}$  donde  $d$  es la longitud del contacto y  $l$  la distancia entre contactos.

En la Figura 5.3 se representa la conductancia normalizada en función del recíproco de la temperatura, de tres películas de 240 nm (depositadas sobre STO, NGO y LAO) junto con los valores medidos para los sustratos, mediante el mismo método y la misma geometría de contactos.

Se observa que todas las muestras presentan un mecanismo activado térmicamente, aumentando la conductancia con la temperatura. Entre 400 °C y 800 °C, la película depositada sobre NGO muestra una paulatina reducción de la conductancia, mientras que en las películas sobre STO y LAO aparece un incremento con la temperatura distinto al que presentaban hasta 400 °C. Es muy significativo que los valores de la conductancia de estas películas en este rango se aproximen a los obtenidos en los sustratos. Por ello es muy probable que para, estas películas depositadas sobre STO y LAO, en este rango de temperatura, parte de la corriente comience a circular por el sustrato, dificultando la medida directa de conductividad del material. Teniendo en cuenta esta limitación en la medida de la conductancia, y para asegurar que toda la corriente medida circula única y exclusivamente por la película, sin contribución alguna del sustrato, los valores de la conductancia serán tomados en cuenta sólo cuando superen en un orden de magnitud a los correspondientes al sustrato, a una temperatura determinada. De este modo, a altas temperaturas, sólo se tomarán en consideración las medidas de las películas depositadas sobre NGO. Este tipo de sustrato, como también puede apreciarse en la Figura 5.3, es lo suficientemente aislante como para no influir en las medidas de conductividad de las películas.

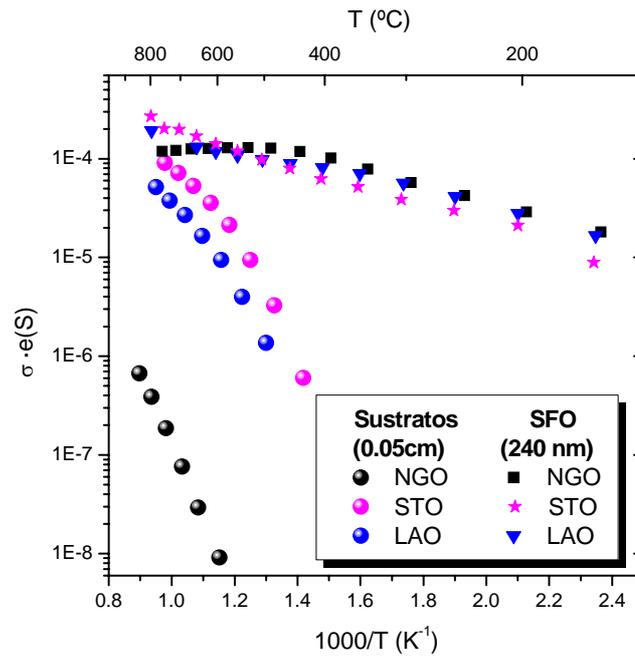


Figura 5.3: Conductancia de películas de 240 nm de SFO (depositadas sobre STO, NGO y LAO) y de los sustratos, en función de  $1/T$ .

Una vez obtenida la conductividad de las películas de SFO, asumiendo que la corriente circula uniformemente por todo el espesor de la película, resulta inmediato comparar estos valores con los de las muestras cerámicas.

En la Figura 5.4 se representa la conductividad frente a la inversa de la temperatura de una película de SFO de las de mayor espesor ( $\sim 240$  nm) sobre NGO y de la cerámica de SFO usada como blanco para el depósito de las películas. También aparecen representados diversos valores extraídos de la literatura para muestras cerámicas de este material. Puede observarse que la conductividad de la capa ( $\sim 4$  S/cm a 1 atm  $O_2$  y  $800$   $^{\circ}C$ ) es superior (cerca de un orden de magnitud mayor) a los valores reportados en la literatura para la cerámica, que presenta un valor de aproximadamente  $0.7$  S/cm en las mismas condiciones [50]. Este aumento de la conductividad de las películas se puede relacionar directamente con el hecho de que el transporte tiene lugar en la dirección de los planos  $a-c$  donde se espera que la conductividad sea máxima debido a la anisotropía del material. Además, la gran calidad cristalina del material gracias a la epitaxia, hace que las películas presenten una baja densidad de fronteras de grano en comparación con el material policristalino más cercano a lo que se obtendría con un monocristal.

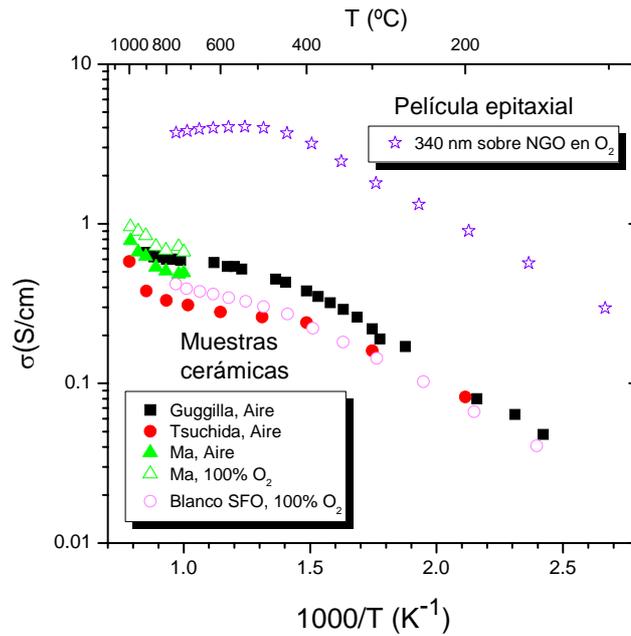


Figura 5.4: Comparación de la conductividad de una capa y la cerámica.

## 5.2 Dependencia de la conductividad frente a $T$

En este apartado se analiza en detalle la dependencia de la conductividad frente a la temperatura. En la Figura 5.5 se representan los valores obtenidos para 4 películas depositadas sobre NGO, cuyos espesores varían entre 10 nm y 340 nm.

Se observa una dependencia de la conductividad con la temperatura de todas las películas similar, diferenciándose principalmente en el valor absoluto de la conductividad. Así, para todas las películas, la conductividad aumenta de forma continua con la temperatura hasta unos 400-500 °C aproximadamente, temperatura a partir de la cual la conductividad deja de aumentar al mismo ritmo, e incluso decae. Los máximos de la conductividad, en torno a los 500 °C, varían de 6 a 50 S/cm de forma continua a medida que disminuye el espesor. La dependencia de la conductividad con el espesor será analizada en detalle en la sección 5.2.3 de este capítulo.

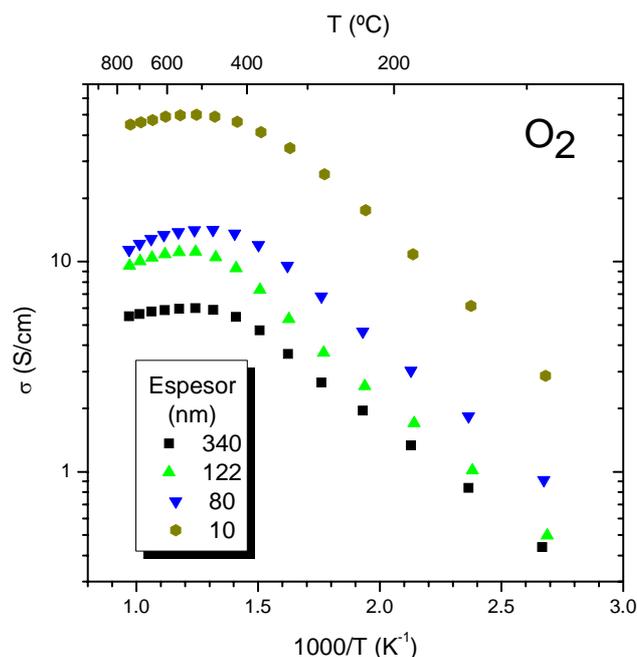


Figura 5.5: Conductividad total en función del inverso de la temperatura para películas de SFO/NGO con distinto espesor.

La dependencia lineal del  $\log \sigma$  frente a  $1/T$  en el rango de bajas temperaturas ( $T < 400$  °C) presentada en la Figura 5.5, indica un proceso activado térmicamente, tipo Arrhenius, en este rango de temperaturas. Este comportamiento es característico de este tipo de materiales semiconductores con estados electrónicos altamente localizados, y se asocia normalmente a un mecanismo de transporte electrónico por salto de polarones. A altas temperaturas ( $T > 400$  °C) existe un cambio de pendiente acusado con una disminución de la conductividad. Este comportamiento es el esperado también para este tipo de materiales, y correspondería al valor a partir del cual se produce una pérdida de estequiometría de oxígeno en la película debido al intercambio de oxígeno con la atmósfera. Esta reducción paulatina de la composición de oxígeno en el material produce dos electrones para cada anión de O ( $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$ ), reduciéndose así la densidad de portadores (huecos) y, por tanto, la conductividad. Tanto la naturaleza del mecanismo de conducción, como la pérdida de portadores observada a altas temperaturas, serán discutidas con mayor detalle en el apartado 5.2.1 y 5.3.3, respectivamente. Por el momento, el siguiente apartado se centrará el estudio del comportamiento observado en el rango de temperaturas hasta 400 °C.

### 5.2.1 Mecanismos de transporte: $E_a$ y $A$

El mecanismo de transporte a alta temperatura<sup>vii</sup> asociado a este tipo de materiales es, todavía, un tema de controversia, atribuyéndose siempre a un mecanismo de salto de polarones [40]. En este apartado se analizan los valores de la conductividad obtenidos en las películas en base a los modelos descritos en la introducción de esta tesis para la difusión de polarones (apartado 1.2.1): aquellos que presentan la misma dependencia frente a  $T$  (1.2)  $\sigma = \frac{A(n)}{T^n} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$  donde, como ya se comentó,  $E_a$  es la energía de activación y  $A(n)$  es una constante que depende de  $n$ , siendo  $n = 0$  para un semiconductor de *gap* con dependencia tipo Arrhenius,  $n = 1$  ó  $3/2$  para pequeños polarones en aproximación adiabática o no adiabática, respectivamente, y  $n = 2$  para grandes polarones. Se discute igualmente el modelo de salto de polarones de rango variable (VRH), en el que la dependencia de la conductividad en función de la temperatura es proporcional a  $\exp[-(\theta/T)^{1/4}]$  [35].

En la Figura 5.6 aparecen representados los valores de la conductividad en función del inverso de la temperatura de una película de 10 nm sobre NGO junto a los diferentes ajustes para los distintos modelos de conductividad por salto de polarones. Los valores de estos ajustes aparecen recogidos en la Tabla 5.1 para películas de tres espesores distintos (10, 80 y 240 nm). Gracias a este tipo de representación es fácil observar que, en el rango de temperaturas medido, las diferencias que existen entre los distintos modelos son tan pequeñas que no es fácil discernir cuál es el que más se ajusta a los datos experimentales. Una posible solución sería realizar medidas a temperaturas más bajas, donde existen mayores diferencias entre los distintos modelos, ya que a altas temperaturas, al activarse la pérdida de portadores por el intercambio de oxígeno con la atmósfera, no se podrían obtener datos concluyentes. Nótese que no se va a profundizar

---

<sup>vii</sup> Recuérdese que este estudio está restringido al rango de  $T < 400$  °C, donde no existe un intercambio de oxígeno efectivo con la atmósfera y, por tanto, no existen variaciones del contenido de oxígeno  $\delta$  de las películas.

en el mecanismo de VRH<sup>viii</sup> ya que, aunque el comportamiento experimental observado no se desvía demasiado de esta dependencia (en el rango de temperaturas estudiado tiene muestra un índice de correlación  $R = 0.991$ , línea rosa de la Figura 5.6), es el que más se desvía de los datos experimentales tanto a altas como a bajas temperaturas.

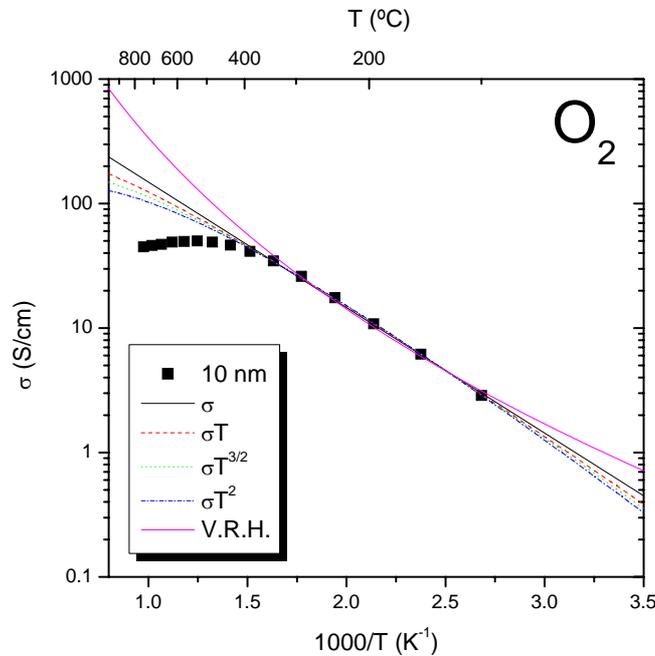


Figura 5.6: Mecanismos de la conductividad  $n = 0, 1, 3/2$  y  $2$  en función de la temperatura.

nm	$E_a$ (eV)				$A$ ( $10^6 \text{ K}^n \cdot \text{S/cm}$ )			
	$n=0$	1	3/2	2	0	1	3/2	2
10	0.20	0.24	0.26	0.28	1.5e-3	2.06	75.8	2.8e3
80	0.19	0.23	0.25	0.27	3.3e-4	0.45	16.7	581
240	0.36	0.22	0.24	0.25	7.5e-6	0.09	3.2	107

Tabla 5.1:  $E_a$  y  $A$  obtenidos de los ajustes a los diferentes modelos de conductividad.

---

<sup>viii</sup> Este tipo de mecanismo se relaciona con el hecho de que la energía térmica no es lo suficiente elevada como para permitir a los electrones saltar a sus primeros vecinos, siendo más favorable un salto más lejano para encontrar una posición de menor energía [84], estando asociado este hecho a materiales que contienen un gran número de defectos o con estructura desordenada (vítrea), que no corresponde al caso de las películas epitaxiales estudiadas.

Los bajos valores de las energías de activación que presentan todos los ajustes (Tabla 5.1), del orden de 200 meV, no son compatibles con los semiconductores clásicos de ancho de banda que habitualmente presentan una  $E_a$  del orden de eV, por lo que podría desestimarse el modelo  $n = 0$ . Los ajustes experimentales a (1.2) con  $n = 1$  y  $n = 3/2$ , son ambos satisfactorios (con factores de correlación  $R = 0.999$ ) y los valores de  $E_a$  compatibles con la conductividad por pequeños polarones. Sin embargo, simplemente analizando la dependencia con la temperatura del factor pre-exponencial resulta imposible determinar si nos encontramos en la aproximación adiabática o no. Además, el ajuste resulta igualmente satisfactorio ajustando para  $n = 2$ , lo que indicaría la compatibilidad de los resultados con un mecanismo de difusión de grandes polarones (*large polarons*). Parece obvio, pues, que el estudio de la dependencia de la conductividad frente a  $1/T$  no es discriminante en este caso, siendo necesario, por tanto, buscar un criterio adicional que confirme el mecanismo de transporte.

Un criterio que se ha utilizado en este tipo de materiales en forma cerámica es la medida de la movilidad de los portadores, ya sea a través de medidas de efecto termoeléctrico o de efecto Hall, ya que los pequeños polarones presentan una movilidad entre  $0.1-1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , muy inferior a la de los grandes (véase la Figura 1.3) [36]. Se intentó determinar el efecto termoeléctrico en películas de distintos espesores, pero en ningún caso fue posible evitar la señal termoeléctrica del sustrato haciendo inviable este estudio<sup>ix</sup>. Un hecho similar ocurrió con los intentos de medidas del efecto Hall ya que la baja movilidad de los portadores, sobre todo a temperatura ambiente (a la que se realizaron las medidas) produce una señal Hall demasiado débil, no pudiéndose obtener datos fiables. Por estos motivos no ha sido posible obtener un valor de la concentración de portadores ni de la movilidad de los mismos, teniendo que remitirnos a los datos bibliográficos, como los estudios realizados por Patrakeev *et al.* [50], que muestran que la movilidad de huecos de la cerámica de SFO es de unos  $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , valor éste totalmente compatible con la teoría de pequeños polarones, como ya habían señalado estos autores.

---

<sup>ix</sup> No fue posible obtener valores cuantitativos de las medidas de efecto termoeléctrico, pero en las medidas frente a la  $p\text{O}_2$  si se observó un cambio de signo que concuerda con el cambio de tipo de portadores observado también en las medidas de  $\sigma$  frente a la  $p\text{O}_2$  como se detallará en 5.3.

A partir de estas observaciones, con el objetivo de establecer una comparativa entre las características de las diferentes películas, se asume que el mecanismo de conducción corresponde (o no contradice) al mecanismo de salto de pequeños polarones en aproximación adiabática ( $n = 1$ ).

De este modo es posible extraer los valores de  $A$  y  $E_a$  de la representación logarítmica de  $\sigma T$  frente al recíproco de la temperatura  $1/T$ , en la zona de  $T < 400$  °C donde se observa el comportamiento activado térmicamente.

### 5.2.2 Dependencia de $E_a$ y $A$ con el espesor

A modo general, en la Figura 5.7 se representa  $\sigma T$  frente a  $1/T$  para películas de distintos espesores depositadas sobre NGO, medidas en  $O_2$  y en Ar. Para todas ellas se calcula la energía de activación [87], que representa físicamente la barrera que debe salvar un polarón en su difusión. Se observa que tanto el valor de la conductividad como el de la energía de activación varían en función de la atmósfera a la que se mide la conductividad. La energía de activación presenta valores promedio de  $0.24 \pm 0.02$  eV en  $O_2$  y  $0.7 \pm 0.1$  eV en Ar, que concuerdan con los resultados reportados en la literatura para el material en forma cerámica ( $0.22$  eV en  $O_2$  aumentando considerablemente la energía de activación al disminuir la presión de oxígeno [49]).

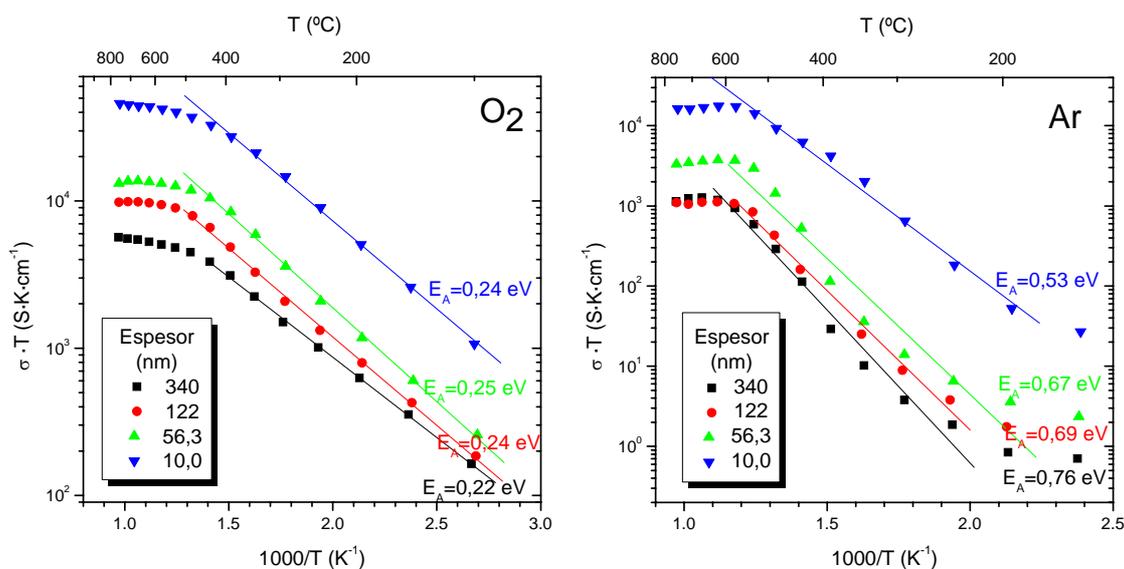


Figura 5.7:  $E_a$  para las películas de SFO de distinto espesor sobre NGO, en atmósferas de  $O_2$  y Ar.

Para cada muestra y cada temperatura la conductividad en oxígeno es mayor que en argón. Este resultado concuerda con los estudios previos realizados por Patrakeev *et al.* en muestras cerámicas [50], donde se concluía que, en el rango de las altas  $pO_2$ , el compuesto  $Sr_4Fe_6O_{13}$  presenta conductividad tipo  $p$ , es decir por huecos (pendiente positiva en la dependencia de la conductividad frente a la  $pO_2$ ). Esta dependencia de la conductividad con la  $pO_2$  será tratada en profundidad en el apartado 5.2.3.

De las medidas de la conductividad para muestras de diferentes espesores (Figura 5.7) cabe destacar, por último, el espectacular aumento (en torno a un orden de magnitud) de la conductividad a medida que se reduce el espesor de las películas y, en menor medida, la variación de  $E_a$  con el espesor de la película.

Para observar de forma directa la variación de la conductividad con el espesor, se representa, en la Figura 5.8, la conductividad a una temperatura fija de 400 °C y a 1 atm de  $O_2$ , de películas depositadas en diferentes sustratos, en función de su espesor. Se elige el valor de 400 °C ya que es la temperatura más alta a partir de la cual el comportamiento de la conductividad se desvía de la dependencia esperada, tanto por el intercambio de oxígeno con la atmósfera como por la posible conductancia del sustrato, en las películas depositadas sobre STO y LAO.

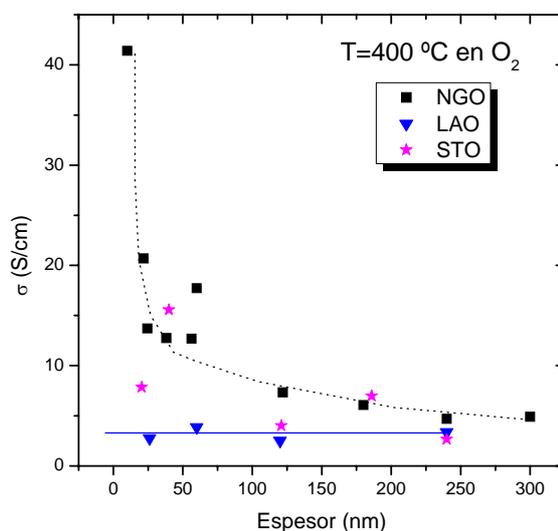


Figura 5.8: Conductividad a 400 °C de películas de SFO depositadas sobre diferentes sustratos, en función de su espesor.

En la Figura 5.8 es posible apreciar una clara relación entre espesor y conductividad (a menor espesor mayor conductividad), tanto para las películas

depositadas sobre NGO como sobre STO, aunque estas últimas presentan una mayor dispersión de valores. Las películas depositadas sobre LAO no siguen esta dependencia, mostrando una conductividad prácticamente constante con el espesor.

Este importante aumento de la conductividad en las películas más delgadas depositadas tanto sobre NGO como STO (de prácticamente un orden de magnitud respecto a las más gruesas en el caso de NGO), podría ser explicada atendiendo a distintas hipótesis:

1. Es muy probable que exista una estrecha relación entre el mecanismo de transporte y las variaciones en la estructura observadas en las películas. Como se mostró en el Capítulo 4, las películas sobre STO y NGO crecen con un grado de deformación importante dependiendo de su espesor. Esto implicaba variaciones en su estructura modulada que podrían inducir variaciones tanto en la concentración de portadores como en su movilidad. Sin embargo, las películas depositadas sobre LAO presentaban menor deformación frente al espesor, lo que podría explicar que su conductividad permanezca invariable.
2. Por otro lado podría suceder que la corriente no esté realmente discurriendo de manera uniforme por todo el espesor de las películas. De este modo se podría incurrir en un error al considerar el espesor total para el cálculo de las conductividades en lugar de un espesor efectivo. Este hecho podría dar lugar a una dependencia aparente de la conductividad frente al espesor como la observada, siempre que existiese una región en las películas de muy pequeño espesor con una conductividad muy elevada, prácticamente dominante, bien en su superficie, o en la interfase con el sustrato. El hecho de que las películas depositadas sobre LAO no presenten una variación apreciable de la conductividad con el espesor podría descartar la existencia de una superficie altamente conductora en las películas. Mientras que la presencia de una interfase continua de perovskita  $\text{SrFeO}_3$  de alta conductividad, como la observada en las películas sobre STO y NGO, pero no sobre LAO, sí podría ser la causa de las diferencias observadas. Esta hipótesis es descartada por las claras diferencias de conductividad entre la perovskita  $\text{SrFeO}_3$  y el SFO. El estudio de la conductividad de las películas de  $\text{SrFeO}_3$  aparece detallado en el Capítulo 6.

La representación de la dependencia de la conductividad a una temperatura fija, como la mostrada en la Figura 5.8, es limitada, en cuanto que no aporta información acerca de la variación de los mecanismos de transporte que se manifiestan en función de la temperatura. Para ello es necesario un estudio completo de las variaciones en función del espesor, tanto de  $E_a$  como de  $A$ , que se muestra a continuación.

En la Figura 5.9.a y b se representan los valores de la energía de activación  $E_a$ , y del factor pre-exponencial  $A$ , respectivamente, que se obtienen de las medidas de conductividad en oxígeno, en función del espesor, para un conjunto de muestras depositadas sobre distintos sustratos.

Se puede observar cómo, en general, los valores de  $E_a$  disminuyen con el espesor. Las películas más gruesas presentan un valor común en torno a 0.20 eV, independiente del sustrato. Sin embargo, existen claras diferencias respecto al valor de  $E_a$  que alcanzan las películas más delgadas. Aunque existe una dispersión apreciable, se podrían distinguir unos límites marcados por dos grupos de películas con un comportamiento netamente distinto: una serie sobre LAO, que presenta un incremento monótono de  $E_a$  al reducir el espesor, hasta un valor máximo de unos 0.35 eV; y otra serie de películas sobre NGO, para la que los valores de  $E_a$  únicamente alcanzan valores en torno a 0.24 eV. Entre ambos límites existe una serie de películas con valores de  $E_a$  intermedios.

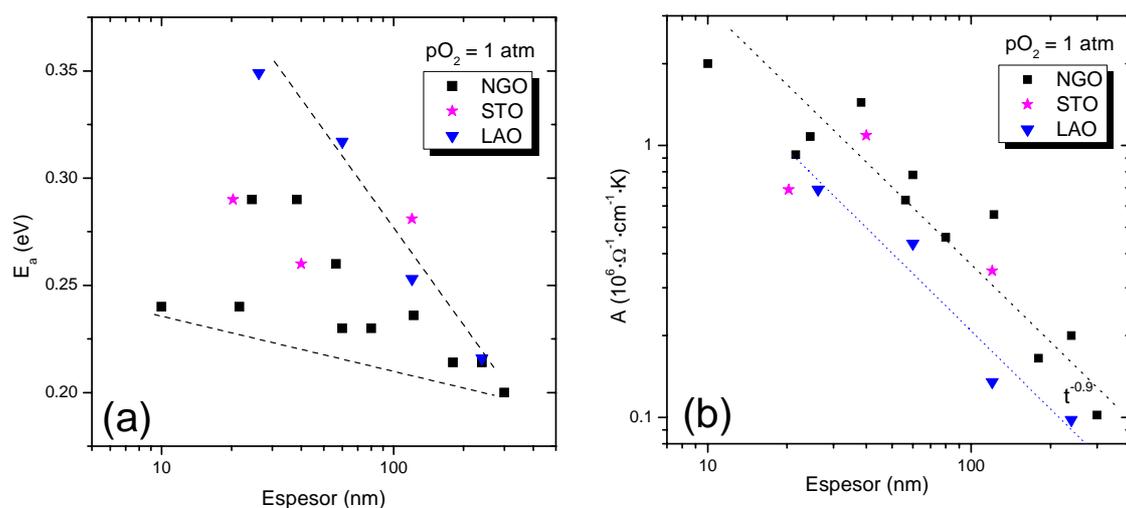


Figura 5.9:  $E_a$  (a) y  $A$  (b) en función del espesor.

Si se observa la dependencia del factor pre-exponencial,  $A$ , con el espesor en representación  $\log\text{-}\log$  (Figura 5.9.b), se aprecia que el valor de  $A$  decrece con el espesor, variando en torno a un orden de magnitud entre las películas más delgadas, 10 nm, y las más gruesas, 300 nm, independientemente del tipo de sustrato. La dependencia de esta curva es muy similar a la que presentaba la deformación de las películas en función del espesor (Figura 3.14), lo que sugiere una posible relación de  $A$  con la deformación inducida por la tensión.

En la Figura 5.10 se representa  $A$  en función de la deformación en la dirección perpendicular  $\varepsilon_{\perp}^x$ , donde se aprecia la posible existencia de una relación lineal entre ambos parámetros, con independencia del sustrato utilizado para el depósito.

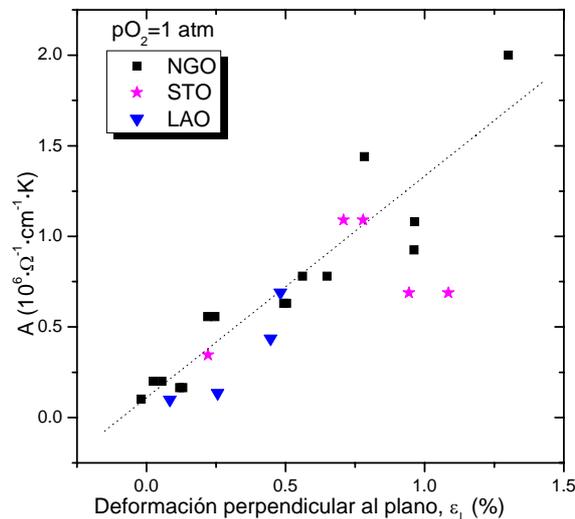


Figura 5.10: Factor pre-exponencial de la conductividad  $A$ , en función de la deformación de las películas.

Una posible explicación para la relación observada entre la tensión en las películas y su conductividad sería que la compresión en el plano  $a$ - $c$  (expansión en  $b$ ), podría favorecer la superposición de los orbitales de los átomos de hierro y oxígeno, lo que produciría un mayor grado de covalencia en los enlaces de Fe-O-Fe. Este fenómeno ha sido descrito como el responsable del incremento de la movilidad electrón-hueco en diferentes tipos de conductores de pequeños polarones, como es el caso del  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$

<sup>x</sup> No se representa  $A$  respecto de la deformación en el plano  $\varepsilon_{\perp}$  ya que, como se comentó en el Capítulo 3, no fue posible medir con precisión el parámetro en el plano sobre los sustratos de LAO.

[88]. Esta variación en la movilidad tendría un efecto directo en el factor pre-exponencial, como se puede apreciar en la Figura 5.10. Para demostrar este hecho sería necesario realizar estudios estructurales más detallados para determinar las posiciones atómicas, o algún tipo de espectroscopia que permitiera observar variaciones en el entorno de los Fe.

Otra posible explicación se basa en el modelo de Emin-Holstein [40], para el que el factor pre-exponencial  $A$ , es proporcional a la frecuencia,  $\nu$ , del fonón óptico longitudinal que impulsa el salto del polarón por encima de la barrera de potencial de altura  $E_a$ . Aunque con el estado de tensión de las películas se esperaría un aumento de la frecuencia de los fonones ópticos a lo largo de los planos  $a$ - $c$  de las películas, esto no podría explicar el aumento, cercano a un orden de magnitud, en la conductividad observado entre las películas de 230 y 10 nm de espesor (Figura 5.7).

De esta relación entre el estado de tensión y los cambios en el factor pre-exponencial  $A$  parece evidente pensar que es el estado de tensión en las películas el causante de las variaciones observadas en la conductividad. Lo que no parece claro es por qué no se observa una clara correlación con respecto a las energías de activación  $E_a$ , de la Figura 5.9.a.

Como se comentó, existen otros factores que deben tenerse en cuenta, que podrían jugar un papel importante en las variaciones de conductividad, como, por ejemplo, los posibles cambios en el contenido de oxígeno de las películas inducidos por la combinación de espesores reducidos y su estado de tensión. Para determinar la influencia que podría tener el contenido de oxígeno de las películas se realizó un estudio detallado que se presenta en el apartado siguiente.

### 5.2.3 Dependencia de $E_a$ y $A$ con la presión parcial de oxígeno

Las medidas de la conductividad fueron realizadas durante el enfriamiento de la muestra desde 800 °C hasta temperatura ambiente y bajo diferentes mezclas de gases ( $O_2$  y  $N_2$ ), variando la presión parcial de oxígeno de entre 1 y  $10^{-5}$  atm. Utilizando este procedimiento se midieron películas de distintos espesores, depositadas sobre distintos sustratos.

Se pretende variar el contenido de oxígeno,  $\delta$ , de las películas en función del equilibrio establecido a alta temperatura, a cada  $pO_2$ . El valor de  $\delta$  se mantendrá constante en el rango de bajas temperaturas,  $T < 400^\circ\text{C}$ , durante el enfriamiento. De este modo las variaciones en este contenido de oxígeno  $\delta$  se verán reflejadas, de un modo directo, en los valores de la conductividad en el rango de bajas temperaturas. Desafortunadamente no ha sido posible determinar exactamente el contenido de oxígeno de las películas.

En la Figura 5.11 aparece representada la conductividad en función del inverso de la temperatura, para una película de 180 nm depositada sobre NGO y medida en diferentes atmósferas. Como es de esperar en un material semiconductor tipo  $p$ , se observa que la conductividad total disminuye al disminuir la  $pO_2$ , pasando de 7 S/cm a  $400^\circ\text{C}$  en 1 atm, a unos 0.7 S/cm a  $1.3 \times 10^{-5}$  atm. En la misma gráfica se puede observar igualmente cómo la pendiente de las curvas a baja temperatura (parte lineal) no es paralela entre las distintas medidas. Este hecho se traduce en una variación importante de  $E_a$  en función de la  $pO_2$ .

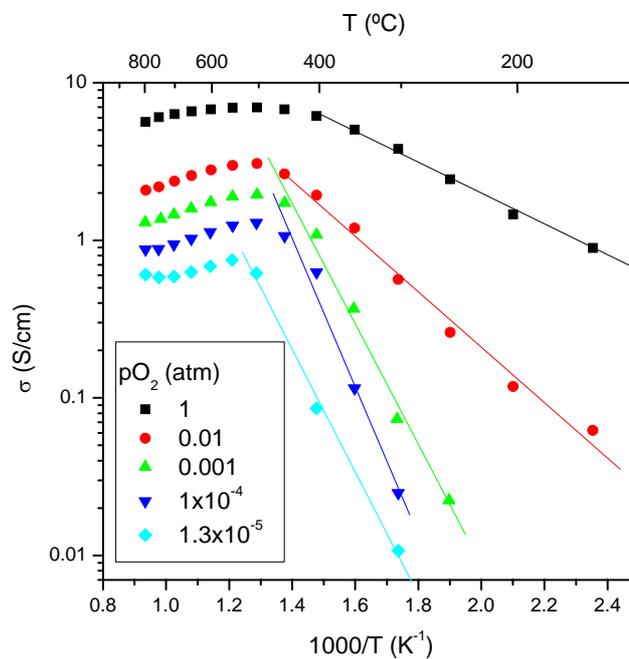


Figura 5.11: Conductividad total de una muestra de 180 nm de SFO/NGO en distintas atmósferas.

En la Figura 5.12.a se representa la variación de  $E_a^{xi}$ , de películas de distintos espesores y depositadas sobre distintos sustratos, en función de la  $pO_2$ . En general, para casi todas las películas,  $E_a$  aumenta de manera considerable a medida que disminuye la  $pO_2$ , desde un valor de 0.25 eV a 1 atm  $O_2$ , hasta valores cercanos a 1.0 eV a  $10^{-5}$  atm  $O_2$ . Este aumento estaría relacionado con la reducción del contenido de oxígeno en el material a bajas  $pO_2$ , que induce una mayor localización de los portadores, incrementando la barrera energética para su difusión. Esta dependencia es una observación experimental generalizada y ha sido reportada con anterioridad tanto en muestras cerámicas de SFO [49] como en muestras de  $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$  [67] y relacionada, de un modo simplificado, con la paulatina reducción del  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ . Los valores de  $E_a$  del orden de 1 eV a bajas  $pO_2$  resultan más característicos de un semiconductor con estados altamente localizados.

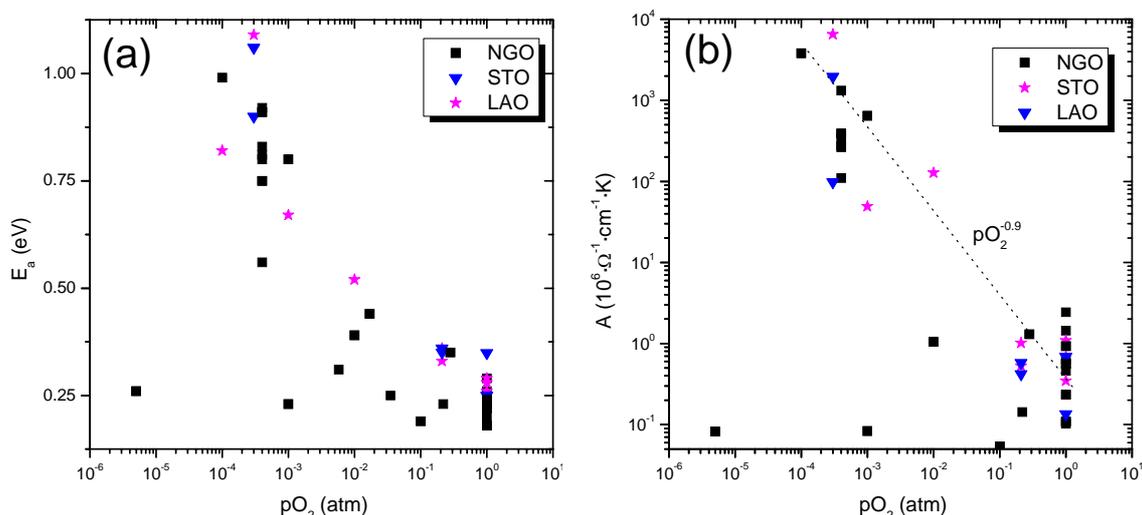


Figura 5.12:  $E_a$  (a) y  $A$  (b) en función de la  $pO_2$ , para películas de distinto espesor y sobre distintos sustratos.

En la Figura 5.12.b se representa el factor pre-exponencial,  $A$ , del mismo conjunto de películas, en función de la  $pO_2$ . Se puede observar que, en la representación  $\log A - \log pO_2$ , parece existir una dependencia lineal tal que  $A \propto pO_2^{-1}$  (para casi todas las muestras). A altas  $pO_2$  existe una dispersión de valores importante, inducida por las diferencias de espesores analizados para los cuales, como ya se ha discutido anteriormente, el valor de  $A$  en función del grado de deformación que presentan las

<sup>xi</sup> Valores de  $E_a$  y  $A$  extraídos a partir de la representación de  $\log \sigma T$  frente a  $1/T$ .

distintas películas. De hecho, la variación de  $A$  con el espesor de las películas a 1 atm de  $O_2$  (Figura 5.9.b), es de aproximadamente un orden de magnitud. Sería entonces posible, asociar las variaciones inducidas por el espesor, o el estado de tensión, a una sutil diferencia en la composición de oxígeno de las películas.

Cabe destacar la existencia, en la Figura 5.12.a y b, de una muestra (de 240 nm sobre NGO) cuya dependencia tanto de  $E_a$  como de  $A$  frente a la  $pO_2$  es muy diferente al del resto de las películas, manteniéndose en valores tan bajos como 0.25 eV de  $E_a$  y  $8.2 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} / \text{K}$  de  $A$  a  $pO_2$  de  $10^{-5}$  atm. Esta particularidad se puede relacionar con la presencia de una interfase continua de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ , cuyas propiedades de transporte se estudian en el Capítulo 6.

#### 5.2.4 Relación entre $A$ y $E_a$ : ley de Meyer-Neldel

Puesto que tanto  $A$  como  $E_a$  parecen depender de forma similar de los mismos factores, ya sea frente a variaciones en  $pO_2$  como en el espesor de las películas, en este apartado se pretende relacionar ambos valores con el fin de obtener un significado físico global.

En la Figura 5.13.a se representa el factor pre-exponencial,  $A$ , en función de  $E_a$  para películas de distintos espesores, depositados sobre distintos sustratos y medidas a  $pO_2$  que van de 1 atm a  $3 \times 10^{-4}$  atm de  $O_2$ <sup>xii</sup>. Las energías de activación más bajas corresponden a las medidas realizadas en atmósferas con mayor  $pO_2$ . A medida que la  $pO_2$  disminuye la energía de activación aumenta considerablemente, pasando de los 0.20-0.35 eV en 1 atm de oxígeno, a 1.1 eV para las medias con mayor  $E_a$  medidas a  $3 \times 10^{-4}$  atm de  $pO_2$ . En esta figura se aprecia claramente la relación lineal entre el  $\log A$  y  $E_a$  (tal que  $\ln A = \alpha + \beta E_a$ , siendo  $\alpha$  y  $\beta$  constantes). Este fenómeno es común a una gran variedad de procesos activados térmicamente, y se denomina “efecto de compensación”. Este efecto fue puesto de manifiesto por primera vez por Constable en

---

<sup>xii</sup> En este gráfico se ha omitido, por claridad, la representación de la película de NGO de 240 nm a la que se hacía mención en el párrafo anterior y cuyos valores de  $E_a$  y  $A$  eran claramente diferentes a los del resto de muestras.

1925 en relación con procesos catalíticos [92] y, en 1937, Meyer y Neldel dieron a conocer la existencia de esta relación en la conductividad electrónica de diversos semiconductores ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [98] motivo por el cual este efecto es normalmente conocido como la ley de Meyer-Neldel. El origen de este efecto ha sido un tema de controversia en las últimas décadas [93-97], y se han propuesto diversos modelos específicos para los procesos de conductividad, incluyendo el análisis estadístico del nivel de Fermi, modelos cinéticos [97], así como procesos de efecto túnel electrónico y polarónico a través de barreras intermoleculares. Sin embargo, cada modelo es únicamente válido para un solo tipo de sólidos, no habiendo consenso para una explicación a nivel microscópico de aplicación general. En términos generales, desde un punto de vista macroscópico o termodinámico, es posible establecer una relación directa entre la energía de activación  $E_a$  y la entalpía de activación  $\Delta H$ , mientras que el cambio correspondiente en la entropía  $\Delta S$  contribuye al factor pre-exponencial (5.1) [95] (nótese que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  están relacionadas por la energía libre de Gibbs  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ). En las películas estudiadas en este trabajo los cambios en la entropía se pueden relacionar con cambios en los modos de vibración en la matriz atómica de recepción en la vecindad más próxima del complejo activado y a la deformación elástica en el sistema [96].

En el caso del mecanismo de salto de pequeños polarones en aproximación adiabática, cuya conductividad, como ya se ha señalado, satisface la ecuación  $\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ , la ley de Meyer-Neldel establece una relación entre el  $A$  y  $E_a$  de la forma:  $A = (\sigma_0 T_0) \exp\left(\frac{E_a}{kT_0}\right)$ .

Si se compara con la ley de compensación descrita de forma genérica  $\ln A = \alpha + \beta E_a$ ,  $\alpha = \ln(\sigma_0 T_0)$ ,  $\beta = \frac{1}{kT_0}$  y  $k$  es la constante de Boltzman en todos los casos.

Sustituyendo esta expresión de  $A$  se puede reescribir la conductividad:

$$\sigma T = (\sigma_0 T_0) \exp\left(\frac{E_a}{kT_0}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = (\sigma_0 T_0) \exp\left(-\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (5.1)$$

Según esta expresión, las curvas de conductividad,  $\sigma T$ , convergen a un valor constante ( $\sigma_0 T_0$ ) a una temperatura característica  $T_0$ , denominada *punto isocinético*. La existencia de este punto isocinético supone, para algunos autores [99], la validación de dicha ley de compensación.

En la Figura 5.13.a, se aprecia una relación lineal entre el  $\ln A$  y  $E_a$  para diversas películas medidas a distintas  $pO_2$ , cumpliéndose la ley de Meyer-Neldel. De los ajustes utilizados en la figura se obtiene un valor de la temperatura isocinética  $T_0 = 870 \pm 120$  K ( $730 \pm 130$  °C), temperatura a la cual todas las curvas convergen<sup>xiii</sup> en un valor  $\sigma_0 T_0 = (8.7 \pm 1) \times 10^3$  S·K/cm ( $\sigma_0 = 10 \pm 2$  S/cm). Este valor de  $\sigma_0$  correspondería a un valor intrínseco del material  $Sr_4Fe_6O_{13}$ , relacionado con el hipotético valor que alcanza la conductividad en ausencia de una barrera energética para la difusión a cualquier  $T$ .

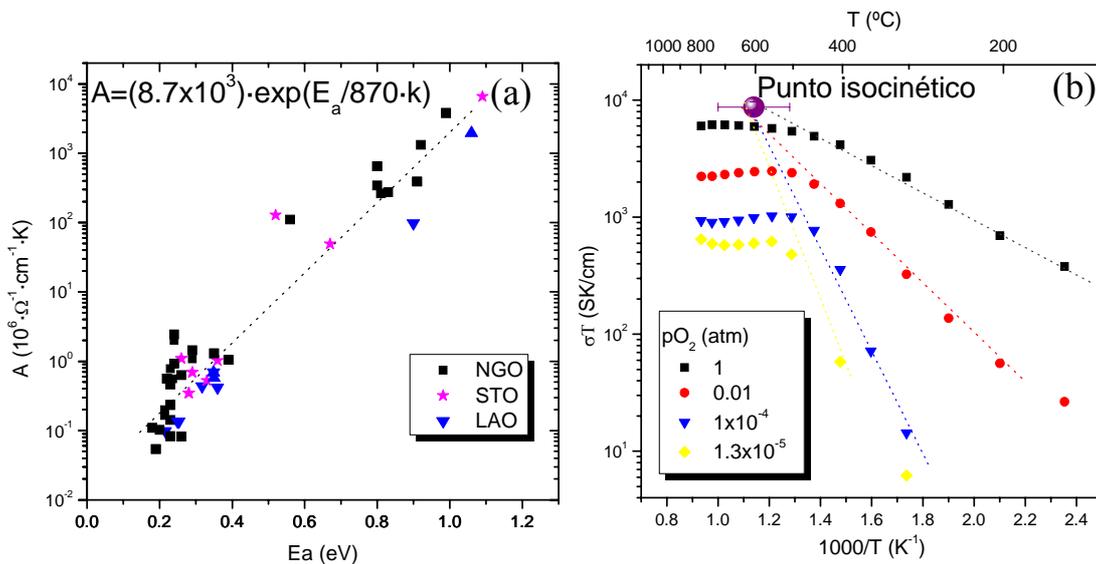


Figura 5.13:  $A$  en función de  $E_a$  para películas de distinto espesor, sustrato y  $pO_2$  (a) y convergencia en  $T_0$  a un valor cte de  $\sigma T$  (b).

En la Figura 5.13.b se representan los valores de  $\sigma T$  en función de  $1/T$  para la misma muestra de la Figura 5.11 (película de 180 nm de espesor sobre NGO) a distintas  $pO_2$ . Se observa, efectivamente, la existencia del denominado punto isocinético si se extrapolan las pendientes de las distintas curvas, obteniendo la convergencia de todas en

<sup>xiii</sup> En la práctica no se llega a alcanzar este valor debido a la pérdida de portadores que existe a alta temperatura, ya comentada anteriormente.

un valor, a una determinada temperatura. Este valor de convergencia y la temperatura se ajustan perfectamente, dentro de los límites de error experimental, a los valores de  $\sigma_0$  y  $T_0$  obtenidos de la regresión lineal de la curva de la Figura 5.13.a (también representado en la Figura 5.13.b).

Para observar la influencia del espesor en la ley de Meyer-Neldel se estudiaron películas depositadas sobre los 3 sustratos con distintos espesores, manteniendo la  $pO_2$  constante. En la Figura 5.14 se representan las variaciones de  $A$  frente a  $E_a$  a 1 atm de  $O_2$  y, aunque los cambios de  $E_a$  son de sólo 0.15 eV, variando el espesor de 10 a 300 nm, se pueden apreciar dos comportamientos bien diferenciados.

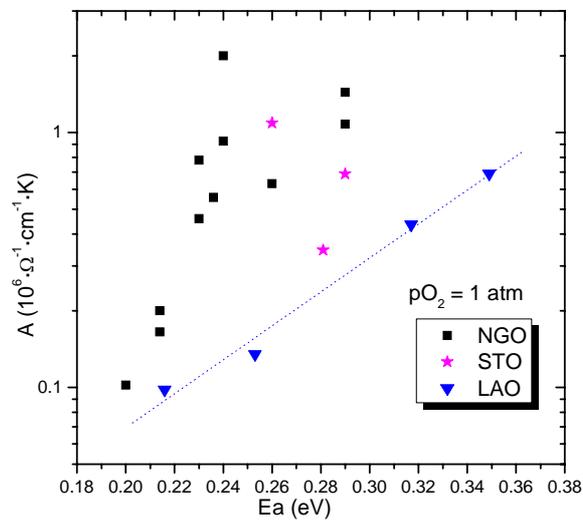


Figura 5.14: Factor pre-exponencial,  $A$ , en función de  $E_a$  para películas de distintos espesores, sobre distintos sustratos y medidas en 1 atm de  $O_2$ .

Sobre LAO se observa una dependencia lineal entre el  $\log A$  y la  $E_a$  que parece seguir la misma relación que la observada frente a la  $pO_2$  para todas las películas analizadas (con una  $T_0 = 760 \pm 70$  K y  $\sigma_0 = 4.4$  S/cm). Este hecho indicaría que las variaciones inducidas en las películas sobre LAO en función del espesor se traducen indirectamente en variaciones de su contenido de oxígeno  $\delta$ . Por el contrario, sobre NGO no se observa la misma dependencia. Sin embargo, como se había comentado anteriormente, si se analiza la dependencia de cualquiera de las películas sobre NGO sometidas a variaciones de  $pO_2$ , sus valores correspondientes de  $A$  y  $E_a$  sí seguían la ley de compensación, con los mismos valores de la pendiente ( $1/kT_0$ ). Por lo tanto, se podría considerar dicho valor  $kT_0$  (relacionado con la entropía) como invariable para todas las películas, y en las diferentes condiciones de las medidas. De este modo, los diferentes

valores de  $A$  y  $E_a$  obtenidos en las películas sobre NGO en función de su espesor, estarían relacionados con variaciones en  $\sigma_0$ , básicamente en las películas de menor espesor sobre NGO. Este comportamiento podría perfectamente estar relacionado con las variaciones observadas en la modulación de la estructura determinadas en la sección 4.2 del Capítulo 4 en función de la tensión inducida en las películas.

En la Figura 5.15 se representa el valor de  $\sigma_0$  obtenido para todas las películas en función del valor  $\alpha$  de la modulación. En esta gráfica aparecen los valores de  $\sigma_0$  correspondientes a un  $T_0 = 870$  K fijo para todas las muestras y para todas las medidas, incluyendo las realizadas a distintas  $pO_2$ . Aunque se aprecia una gran dispersión de valores, de forma global se puede ajustar la dependencia con una relación lineal entre  $\log \sigma_0$  y  $\alpha$ . Los valores obtenidos van de  $\sigma_0 \sim 1$ - 10 S/cm para las películas con mayor  $\alpha \sim 0.44$  (es decir, las de mayor espesor sobre NGO y STO, o todas las muestras sobre LAO), hasta  $\sigma_0 \sim 100$  S/cm para las películas con menor  $\alpha \sim 0.40$  (las de menor espesor sobre NGO).

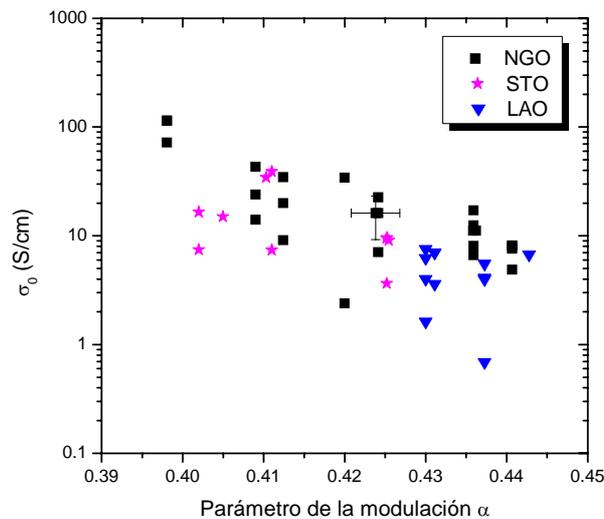


Figura 5.15:  $\sigma_0$  en función del parámetro de la modulación  $\alpha$ .

Esta observación confirma que las variaciones en la modulación de la estructura inducidas por la tensión epitaxial modifican de modo intrínseco el mecanismo de transporte. Ello corrobora la idea de que el material SFO debe considerarse como una familia de compuestos  $Sr_4Fe_6O_{12+2\alpha+\delta}$ , con  $\alpha$  variando en un rango continuo entre 0.4 y 0.45 y donde cada miembro con  $\alpha$  diferente se comporta de un modo particular. Para un valor de  $\alpha$  en torno a 0.45,  $A$  y  $E_a$  variarán en función del contenido en oxígeno  $\delta$ , según

una ley de Meyer-Neldel común, mientras que una reducción de  $\alpha$  compensaría las variaciones de  $E_a$  reduciendo su valor efectivo, sin modificar sustancialmente el valor de  $A$ , como se observó en la Figura 5.9 en función del espesor de las películas.

### **5.3 Conductividad frente a la $pO_2$ en régimen de equilibrio**

En el apartado anterior se analizaron las variaciones de conductividad en el régimen de baja temperatura ( $T < 400$  °C) donde se consideraba que el contenido de oxígeno  $\delta$  no varía con la temperatura. Por el contrario, en el rango de temperaturas  $T > 400$  °C se observa un intercambio de oxígeno con la atmósfera, que se traduce en una variación del contenido de oxígeno  $\delta$  en las películas, y por tanto, en la densidad de portadores (como se ha mostrado en varias ocasiones, como por ejemplo en la figura 5.5). Puesto que las medidas de conductividad han sido realizadas una vez la película ha alcanzado un régimen estacionario puede considerarse que las variaciones observadas en función de la presión parcial de oxígeno ( $pO_2$ ) deben estar en relación con el equilibrio de defectos del material, y por lo tanto es posible extraer información a cerca de los mecanismos de transporte de carga. Tal y como se describió en la introducción, en materiales conductores mixtos iónicos electrónicos, existen variaciones características de la dependencia de la conductividad frente a la  $pO_2$  que se relacionan con diferentes regimenes en los que predominan los portadores tipo  $p$ ,  $n$  o iones óxido. Para llevar a cabo este análisis de la conductividad en función de la  $pO_2$  se realizaron medidas en diferentes atmósferas, procediendo de dos maneras distintas:

- *Medidas isobaras*: Utilizando mezclas de distintos gases, normalmente de  $O_2$  y Ar, se obtuvieron diferentes  $pO_2$  y se realizaron medidas a diferentes temperaturas manteniendo la  $pO_2$  constante en todo el rango de temperaturas (una parte importante de estas medidas corresponden a las utilizadas previamente en el apartado 5.2). Cabe remarcar que para obtener un rango de bajas presiones de  $O_2$  ( $< 10^{-5}$  atm) se utiliza una mezcla de CO/ $CO_2$ , para la que debe tenerse en cuenta que la  $pO_2$  de equilibrio varía con la temperatura.
- *Medidas isotermas*: La medida de conductividad se lleva a cabo a una temperatura fija y se varía el contenido de  $pO_2$  de la atmósfera utilizando gases con distintas concentraciones de oxígeno, o diluciones de éstos, además de una bomba de

oxígeno, de YSZ, con la que se intentó conseguir presiones parciales de oxígeno intermedias.

### 5.3.1 Medidas isobaras

En la figura 5.16 se representan los valores de la conductividad frente a la presión de oxígeno a distintas temperaturas, tomados de las medidas realizadas para la película de 180 nm de espesor sobre NGO, anteriormente mostrados en la Figura 5.11. Las curvas de las películas se han completado con datos a  $pO_2$  más bajas, obtenidos mediante distintas medidas con mezclas de CO/CO<sub>2</sub>, que permitieron alcanzar presiones de hasta de  $10^{-13}$  atm. En la figura también aparecen representados distintos valores obtenidos de la literatura para muestras cerámicas.

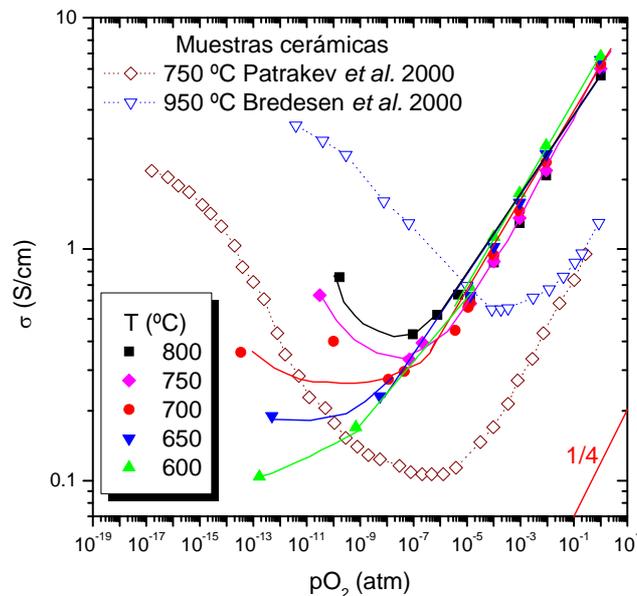


Figura 5.16: Conductividad (isobaras) en función de la  $pO_2$  de la película de 180 nm.

A altas  $pO_2$  (de  $10^{-5}$  a 1 atm), se observa una pendiente con la  $pO_2$  próxima al  $\frac{1}{4}$  teórico esperado<sup>xiv</sup> para conductores tipo  $p$ . A medida que disminuye la  $pO_2$ , por debajo de  $10^{-5}$  atm, la conductividad presenta un cambio de pendiente que se produce a una  $pO_2$  proporcional a la temperatura (con un valor de la conductividad también creciente con  $T$ ). Esta variación es similar a la reportada en muestras cerámicas, aunque las películas

<sup>xiv</sup> En el caso de que la compensación de carga se produce por la reducción de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ .

presenta valores de la conductividad muy superiores, como ya se había comentado anteriormente. Este hecho podría señalar, bien, una evidencia de predominio de la conductividad iónica en este rango de temperaturas, o bien ser producto de la contribución de una creciente conductividad electrónica de portadores tipo  $n$  con una importante dependencia de  $\sigma$  con la temperatura. Es difícil extraer alguna conclusión al respecto debido, tanto al reducido número de datos en este rango, como a la poca fiabilidad en la medida de la  $pO_2$  en este rango, que será discutida posteriormente.

En un intento por extraer más información de este tipo de medidas, en la Figura 5.17 se representa la conductividad en función de la  $pO_2$  de una muestra de 240 nm sobre NGO, donde se ha podido alcanzar de presiones cercanas a  $10^{-19}$  atm (mediante mezclas de CO/CO<sub>2</sub>). En esta gráfica se observa en la zona de altas presiones la misma pendiente de la curva en torno a  $1/4$ , como en el caso anterior. A  $pO_2$  bajas, entre  $10^{-14}$  y  $10^{-8}$  atm, se observa la típica pendiente esperada para conductividad tipo  $n$ , de  $-1/4$ , mientras que a  $pO_2 < 10^{-14}$  atm, la pendiente parece tender a  $-1/6$ . Este valor ha sido igualmente observado en muestras cerámicas en el mismo rango extremo de bajas presiones.

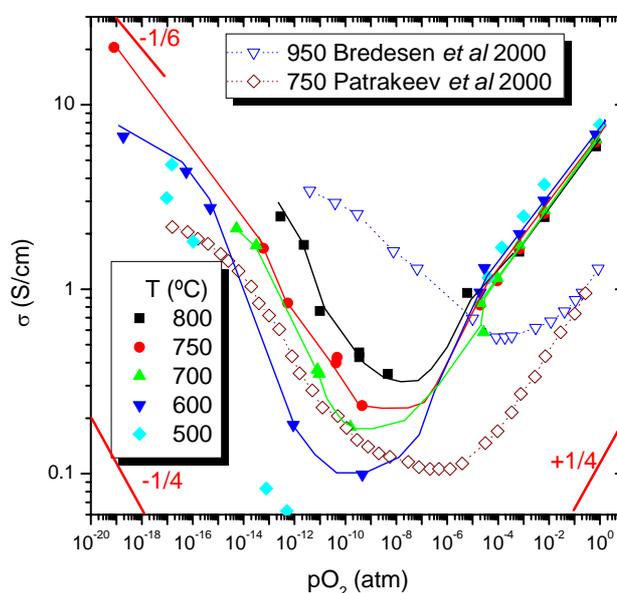


Figura 5.17: Conductividad (isobaras) en función de la  $pO_2$  de la película de 240 nm.

Es destacable que en este tipo de medidas no se ha observado con claridad en ningún rango de  $pO_2$  una conductividad independiente de la  $pO_2$ , que correspondería a una región donde la conductividad iónica fuese dominante. Este hecho indica que no

hay evidencias de conductividad iónica, o al menos su valor no sería superior a los valores de la conductividad electrónica medida en este rango.

Algunos autores han mostrado que de las dependencias observadas en este tipo de medidas es posible obtener una aproximación a valores intrínsecos del comportamiento semiconductor de óxidos de metales de transición como el SrTiO<sub>3</sub> dopado con Ba [44] y [100] o Fe [67]. Así, en determinadas circunstancias, es posible obtener tanto la energía del *gap* a  $T = 0$  K,  $E_g^0$ , como las entalpías de oxidación,  $\Delta H_{ox}$ , y reducción,  $\Delta H_{red}$ , del sistema. Puesto que la conductividad electrónica de un semiconductor viene dada por:  $\sigma = \sigma_e + \sigma_h = ne\mu_e + pe\mu_h$ , siendo la conductividad mínima aquella para la que coinciden las extrapolaciones de las curvas de conductividad tipo  $n$  y tipo  $p$ , es decir donde  $\sigma_e = \sigma_h$ . De este modo:

$$\begin{aligned}\sigma_{\min} &= \sigma_e + \sigma_h = 2\sigma_e = 2\sigma_h = 2ne\mu_e = 2pe\mu_h \Rightarrow \\ \sigma_{\min}^2 &= 4pne^2\mu_e\mu_h \Rightarrow pn = \frac{\sigma_{\min}^2}{4e^2\mu_e\mu_h} = N_C N_V e^{-\frac{E_g}{kT}}\end{aligned}$$

De donde se obtiene que:

$$\sigma_{\min} = 2e(N_C N_V \mu_e \mu_h)^{1/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \Rightarrow \ln \sigma_{\min} = \ln \left[ 2e(N_C N_V \mu_e \mu_h)^{1/2} \right] - \frac{E_g}{2kT}$$

Si se supone que las movilidades no dependen de  $T$  en el rango analizado, y puesto que la energía del *gap*  $E_g$  disminuye frente a  $T$  como  $E_g = E_g^0 - \beta T$ , y suponiendo que las movilidades no dependen de la  $T$  en el rango analizado, es posible obtener el valor de  $E_g^0$  directamente de la pendiente en la representación de  $\log \sigma_{\min}$  frente al inverso de la temperatura. En la Figura 5.18.a aparece representada el mínimo de la conductividad eléctrica de la muestra de 240 nm sobre NGO (en escala logarítmica), para las distintas temperaturas mostradas en la Figura 5.17, frente al inverso de  $T$ . De la pendiente de la curva se obtiene un valor de  $E_g^0 = 0.8$  eV. Este valor es relativamente bajo en comparación a otras perovskitas relacionadas reportadas en la literatura con valores de  $E_g^0$  entre 2-3 eV.<sup>xv</sup> Sin embargo, no existen en la literatura valores del *gap* experimentales ni calculados para el material Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub> que permitan

---

<sup>xv</sup> Para SrFeO<sub>3-y</sub>, SrTi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-y</sub> o SrTiO<sub>3</sub>  $E_g^0$  es 1.9, 2.4 y 3.2 eV, respectivamente [67].

establecer una comparación. Por otro lado, la suposición de que la movilidad es independiente de  $T$  no es adecuada para el material  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , al menos en el rango de conductividad tipo  $p$  (a altas presiones parciales de  $\text{O}_2$ ) en el que presenta una clara activación con  $T$  con una energía  $E_a$ , por lo que es muy probable que se cometa un error importante en este cálculo.

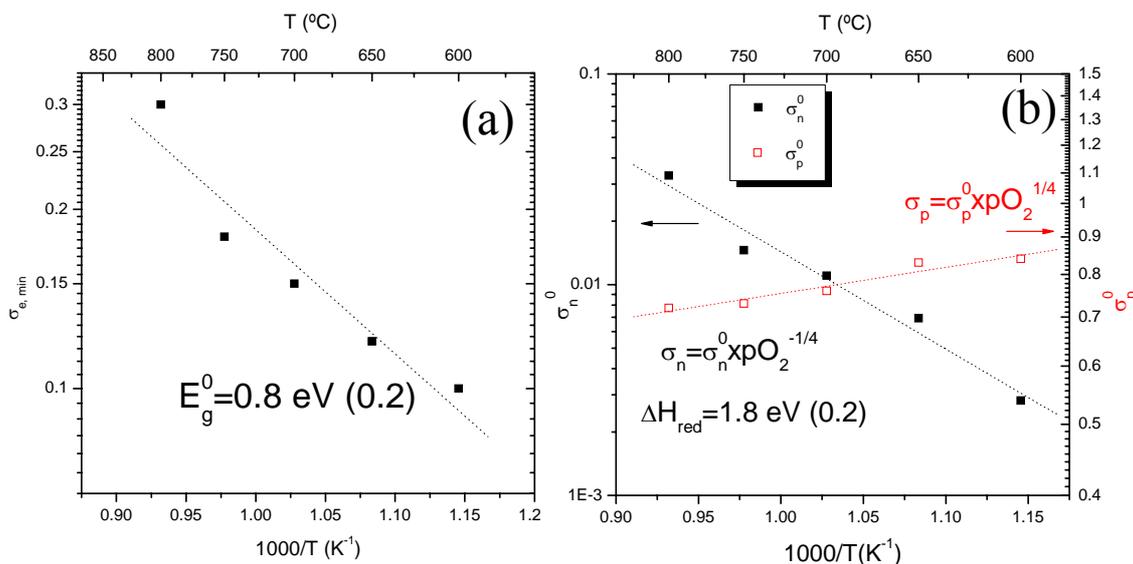


Figura 5.18: Cálculos de la energía del  $gap$  (a) y de la entalpía de reducción  $\Delta H_{red}$  (b) de las medidas de la película de 240 nm.

Por otro lado, en la región de bajas presiones, donde la  $\sigma_n$  es dominante, algunos autores han asegurado que la movilidad de los portadores electrónicos para el material  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  es independiente de  $T$  [88]. En ese supuesto, es posible extraer un valor de la conductividad reducida  $\sigma_n^0$  ( $\sigma_n = \sigma_n^0 p \text{O}_2^{-1/4}$ ), de cuya dependencia con la temperatura es posible obtener [a partir de la ecuación (1.20)] la entalpía de reducción  $\Delta H_{red}$  [43]. En la Figura 5.18.b aparecen representados los valores de  $\sigma_n^0$  obtenidos de las curvas de la Figura 5.17, frente al inverso de  $T$ . De estos valores se obtiene una entalpía de reducción  $\Delta H_{red} = 1.8 \text{ eV}$  que se aproxima al de  $1.05 \text{ eV}$  reportado de estudios teóricos de este material [45], aunque difiere ligeramente de los  $3 \text{ eV}$  obtenidos para muestras cerámicas [88]<sup>xvi</sup>.

<sup>xvi</sup> Si se tiene en cuenta que la dependencia de  $\sigma_n$  frente a la  $T$  es prácticamente despreciable frente a la dependencia de  $\sigma_e$ , los valores calculados para la energía del  $gap$  y la entalpía de reducción deben verificar  $\Delta H_{red} = 2E_g$ , como se obtiene en este caso.

En la región de conductividad tipo  $p$ , tal y como se había comentado anteriormente, la movilidad depende de la temperatura con una energía de activación  $E_a$  que a su vez depende del contenido de oxígeno  $\delta$  en la película (véase apartado 5.2.3), por lo que se hace muy difícil extraer la entalpía de oxidación,  $\Delta H_{ox}$ , únicamente a partir de las variaciones de la conductividad. Sin embargo, es posible extraer un valor de la conductividad reducida  $\sigma_p^0$  ( $\sigma_p = \sigma_p^0 pO_2^{+1/4}$ ), que presenta una muy leve variación frente a  $T$  (Figura 5.18.b). Esto indica que, de algún modo, la activación térmica de la movilidad queda compensada por la pérdida de portadores.

### 5.3.2 Medidas isoterma

Antes de pasar a la descripción de los resultados obtenidos en este tipo de medidas, es conveniente explicar con detalle el trabajo y la dificultad que conlleva la obtención de una  $pO_2$  en un rango continuo desde 1 a  $10^{-19}$  atm de  $O_2$  mediante la utilización de una bomba de oxígeno, así como su dependencia respecto a la distancia entre la zona donde se establece la concentración de oxígeno (en la bomba de oxígeno) y la zona medida donde está alojada la muestra.

En primer lugar se explicará brevemente el mecanismo de funcionamiento de una bomba de oxígeno.

Básicamente una bomba de oxígeno consiste en un tubo de zirconia estabilizada con itria (YSZ) que tiene un recubrimiento de un metal conductor (normalmente platino) tanto en el interior como en el exterior (los electrodos), además de una entrada y una salida de gases, selladas en uno y otro extremo del tubo (Figura 5.19). La YSZ es un material que presenta una alta conductividad de iones oxígeno, de modo que es posible establecer un flujo de oxígeno a través de las paredes del tubo mediante la aplicación de un voltaje entre ambos electrodos exterior e interior.

El funcionamiento es sencillo y sigue la ley de Nernst, que asumiendo que el número de transporte iónico es aproximadamente uno, la fuerza electromotriz  $E$  a través de la YSZ viene dada por [12]:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{pO_2}{pO_2'} \right) \quad (5.2)$$

donde  $T$  es la temperatura,  $p_{O_2}$  y  $p_{O_2}'$  las presiones parciales de oxígeno a ambos lados de la membrana,  $R$  la constante de gases y  $F$  la constante de Faraday.

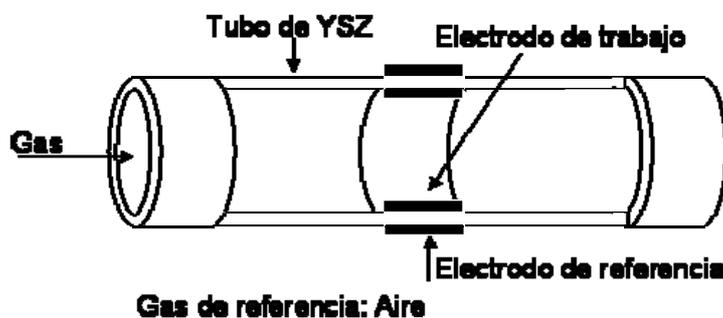


Figura 5.19: Esquema de funcionamiento de una bomba de oxígeno.

Si el gas de referencia en el exterior del tubo es aire, la relación entre el voltaje aplicado y la  $p_{O_2}$  del gas en el interior viene dada por:  $p_{O_2} = 0.209 \exp(-46.421 \cdot E / T)$ , expresando  $E$  en mV,  $T$  en K y la  $p_{O_2}$  en atm.

De esta manera, a una temperatura concreta, basta con variar el voltaje aplicado  $E$  para obtener la presión parcial de oxígeno deseada, ya sea en sentido positivo o negativo, lo que produce un flujo de oxígeno del aire al interior, o en sentido inverso, de tal forma que se alcance un equilibrio. En este punto juega un papel importante la relación entre la cinética del transporte de oxígeno a través de la membrana de YSZ y el flujo de gas que circula por el tubo. Se debe destacar que, como ha sido analizado en diversos estudios [67],89,91], existe un rango de presiones parciales de oxígeno, denominado región sensible (entre aproximadamente unos  $10^{-5}$  y  $10^{-16}$  atm a  $700$  °C) donde no es posible alcanzar valores estables de  $p_{O_2}$  por largos periodos de tiempo<sup>xvii</sup>. Desafortunadamente este rango de presiones coincide con el rango en el que los

<sup>xvii</sup> Particularmente, si se utilizan mezclas con gases reductores del tipo CO o H<sub>2</sub>, en el rango de presiones anteriormente mencionado, la introducción de O<sub>2</sub> se invierte en la reacción  $CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2$  o  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O$  para producir CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O sin aumentar apreciablemente la  $p_{O_2}$  hasta que de un modo brusco se altera el equilibrio. Adicionalmente se han observado gradientes muy importantes de la  $p_{O_2}$  que dependen de la distancia respecto de la zona de bombeo (más de 10 órdenes de magnitud, en 3 cm dentro de un mismo tubo de YSZ [90]). Para evitar este problema se recomienda un flujo alto de gas para intentar minimizar este gradiente, con las limitaciones que esto conlleva para estabilizar un determinado rango de  $p_{O_2}$  a partir de una mezcla concreta de gas *buffer*.

conductores mixtos presentan fenómenos interesantes (como la transición de conductor tipo  $p$  a  $n$ ) y es precisamente la región donde es posible obtener información directa sobre la conductividad iónica del material.

En el presente trabajo, se ha utilizado una bomba de oxígeno comercial (modelo Gen'Air de SETNAG) siguiendo el esquema expuesto en la Figura 5.20. La entrada de gases de la bomba está conectada, a través de un controlador de flujo másico, a una línea de gas de distintas mezclas de gases ( $O_2$ , Ar,  $N_2$ , CO/ $CO_2$ / $N_2$ ). A partir de un valor de  $pO_2$  base, para cada mezcla, la bomba de oxígeno inyecta un flujo adicional de oxígeno que permite estabilizar la  $pO_2$  deseada. Esta bomba está dotada de un sensor interno que permite determinar el valor de  $pO_2$  en la zona de bombeo. El dispositivo experimental utilizado en el laboratorio, a su vez, dispone de otro sensor en el interior del horno situado a pocos mm de la posición de la muestra.

Utilizando este proceso se obtiene la variación de la conductividad frente a  $pO_2$  de un modo directo en un rango de  $pO_2$  continuo.

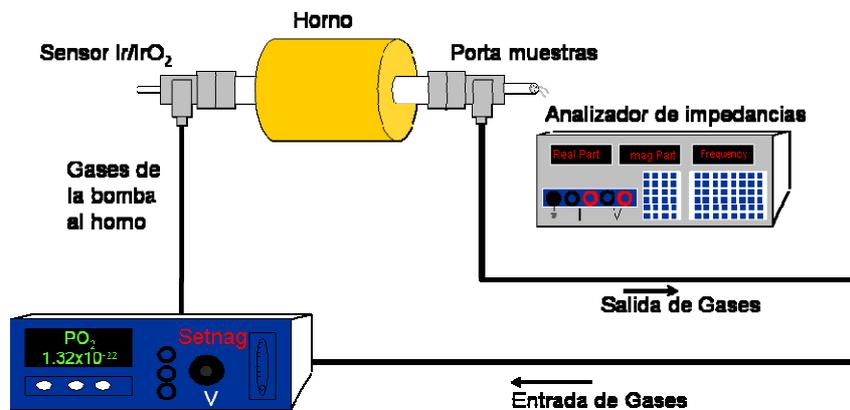


Figura 5.20: Montaje experimental con los gases obtenidos de la bomba de oxígeno.

En la Figura 5.21 están representados los valores de medidas realizadas a distintas temperaturas para una película de 120 nm sobre NGO (a) así como los valores reportados para muestras cerámicas según diversas fuentes [50,57] (b).

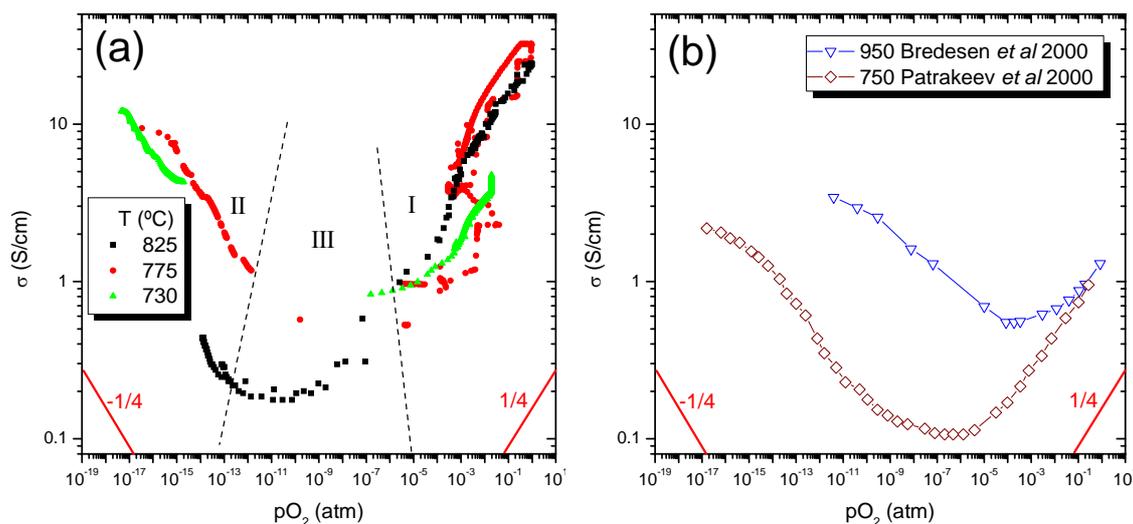


Figura 5.21: Conductividad frente a la  $pO_2$  de una película de 120 nm (a) y de la muestra cerámica (b).

De forma cualitativa, la dependencia de la conductividad se puede dividir en tres regiones bien diferenciadas. En el rango de las altas  $pO_2$ , (I) la conductividad aumenta al aumentar la  $pO_2$ , sugiriendo el predominio de portadores tipo  $p$  (huecos), como ya se ha discutido anteriormente. En el rango de las bajas  $pO_2$ , (II), la conductividad aumenta al disminuir la  $pO_2$ , indicando un predominio de portadores electrónicos tipo  $n$  (electrones). Entre las regiones I y II existe una región III, que correspondería con lo que anteriormente se denominó “región sensible”. En esta región, y debido a la pobre reproducibilidad de las medidas, no es posible extraer ninguna conclusión acerca de la existencia o no de la conductividad iónica en este material.

Si se analiza la dependencia de la conductividad en función de la  $pO_2$  se observa una pendiente promedio en torno a 0.20 y -0.19, en las regiones I y II, respectivamente. Estos valores son cercanos a los esperados  $1/4$  y  $-1/4$ , de acuerdo con los valores obtenidos en el apartado anterior, y a lo descrito en la literatura para las muestras cerámicas (en la Figura 5.21.b). Además, en las películas, como ocurre en las muestras cerámicas, también parece haber, a muy bajas  $pO_2$ , un cambio de pendiente en la conductividad tipo  $n$ , pasando a presentar una dependencia con la  $pO_2$  que se aproxima a  $-1/6$ , como se había observado también en el apartado anterior.

Cabe destacar que existen diferencias importantes en los valores de la conductividad de las películas al realizar ciclos en temperatura. Los cambios observados no pueden asociarse a simples variaciones de la resistencia de los contactos, ya que en

algunas ocasiones se manifiestan como variaciones de la  $pO_2$  sin observarse cambios de la conductancia de la muestra. Este comportamiento únicamente puede explicarse por variaciones locales de la  $pO_2$  en la superficie de la muestra respecto al valor medido en la sonda, a pesar de su proximidad (a pocos mm de distancia). Este hecho podría estar relacionado con problemas cinéticos, ya que la medida se realiza en régimen dinámico, y posiblemente las variaciones de  $pO_2$  no son lo suficientemente lentas como para alcanzar un valor de equilibrio sobre las muestras. Por este motivo es necesario tomar unas precauciones especiales al realizar este tipo de medidas, en particular en cuanto a permitir un adecuado tiempo de estabilización para cada  $pO_2$ . En la medida de lo posible es aconsejable extraer la información en régimen isóbaro, como se describió en el apartado 5.3.1.

### 5.3.3 Pérdida de portadores en el régimen de equilibrio

En la sección 5.3.1 se analizaron las variaciones de conductividad de las películas a partir de las medidas a  $pO_2$  constante. Para ello se compararon de modo directo los valores de la conductividad medidos. Sin embargo, en la región de altas presiones de  $O_2$ , donde los portadores tipo  $p$  son dominantes, no se pudieron analizar las variaciones de la conductividad en términos de movilidad y densidad de portadores. En este apartado se tratará de profundizar en la pérdida de densidad de portadores que sufre el material a altas temperaturas. En ese rango de temperatura la conductividad de las películas varía en función de la pérdida de portadores, que debe estar contenida en el factor pre-exponencial  $A$ , como se había comentado en diversas ocasiones, pero a su vez depende de la activación térmica determinada por  $E_a$  a cada valor de  $T$ . A temperaturas cercanas a la que empieza a producirse la pérdida de oxígeno en las películas, se puede considerar que las variaciones de  $E_a$ , inducidas por el cambio de contenido de oxígeno  $\delta$  en el material, no son todavía significativas, y se mantiene el valor de  $E_a$  obtenido en el régimen de temperaturas inferiores. De este modo es posible extraer la variación del factor pre-exponencial  $A(T)$ , que debe ser directamente proporcional a la densidad de portadores  $N(T)^{xviii}$ , a partir de las diferencias entre la conductividad medida y la

---

<sup>xviii</sup> las variaciones de la movilidad de dichos portadores en ese rango de temperaturas quedarían contenidas en el término de la  $E_a$ .

extrapolada de los valores de baja temperatura. La pérdida relativa en la densidad de portadores seguiría entonces la expresión (obtenida a partir de (1.2) con  $n = 1$ ):

$$\frac{-\Delta N}{N} = \frac{A_0 - A(T)}{A_0} = 1 - \frac{\sigma T}{A_0 \exp(-E_a / kT)} \quad (5.3)$$

donde  $A_0$  y  $E_a$  corresponden respectivamente a los valores del factor pre-exponencial y la energía de activación obtenidos de la dependencia en el régimen de baja temperatura.

En la Figura 5.22 se representa la pérdida relativa de portadores ( $-\Delta N/N$ ) frente a  $T-T_c$ , para películas de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  de diferente espesor 10, 80 y 240 nm (las mismas películas de la Tabla 5.1) medidas en 1 atm de  $\text{O}_2$ . Los valores de  $A$  y  $E_a$  son los obtenidos del ajuste lineal de  $\ln \sigma T$  frente  $1/T$  en el rango de las bajas temperaturas, y  $T_c$  del valor de  $T$  al que se extrapola el origen del intercambio de oxígeno, cercano unos 400 °C para todas las películas<sup>xix</sup>.

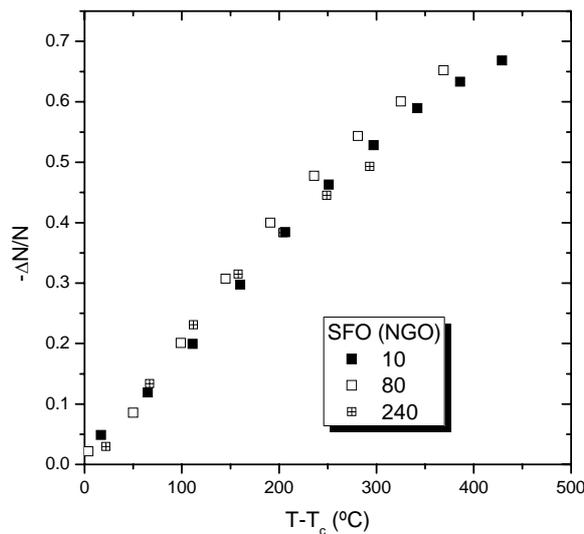


Figura 5.22: Diferencia entre el ajuste lineal de la conductividad para bajas  $T$  y la  $\sigma T$  medida en todo el rango de  $T$ , y  $T_c$  en función del espesor.

Como puede observarse, todas las películas presentan un comportamiento similar. Esto indicaría que la disminución de portadores con la pérdida de oxígeno (en medidas realizadas a 1 atm de  $\text{O}_2$ ) es independiente del espesor de las películas. La

<sup>xix</sup> El valor de  $T_c$  depende igualmente de la  $p\text{O}_2$ , como cabría esperar, sin embargo no ha sido posible determinar una clara dependencia.

pérdida de portadores es prácticamente lineal con la temperatura, en acuerdo con la dependencia propuesta con anterioridad por Stevenson *et al* [85], [86]. La pendiente de la regresión lineal proporciona un valor de  $0.0017(1) \text{ (}^\circ\text{C)}^{-1}$  para todas las películas. A partir de temperaturas superiores a unos  $300^\circ\text{C}$  sobre la correspondiente  $T_c$  (es decir entorno a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) se observa una ligera disminución de la pendiente. No es posible determinar si esta desviación respecto a la dependencia lineal está directamente relacionada con la variación de la densidad de portadores, o es debida al esperado incremento de  $E_a$  con la disminución de  $\delta$  (observado en el apartado 5.2.3) que puede ya ser significativo en este rango.

En la Figura 5.23.a se realiza la misma representación anterior pero para una película de 180 nm de espesor sobre NGO medida en diferentes  $p\text{O}_2$ . Se observa como las curvas a  $p\text{O}_2$  superiores se aproximan perfectamente a un ajuste lineal en todo el rango de temperaturas, mientras que en las medidas a menores  $p\text{O}_2$  la desviación del comportamiento lineal se observa a inferior temperatura. En la zona de dependencia lineal es posible obtener valores de la pendiente ( $b$ ) para cada  $p\text{O}_2$  que aparecen representados en la Figura 5.23.b. Dicho valor presenta una dependencia lineal con  $\log(p\text{O}_2)$ , y debe corresponder en primera aproximación a la dependencia para el equilibrio termodinámico de  $\delta$  frente a  $p\text{O}_2$ .

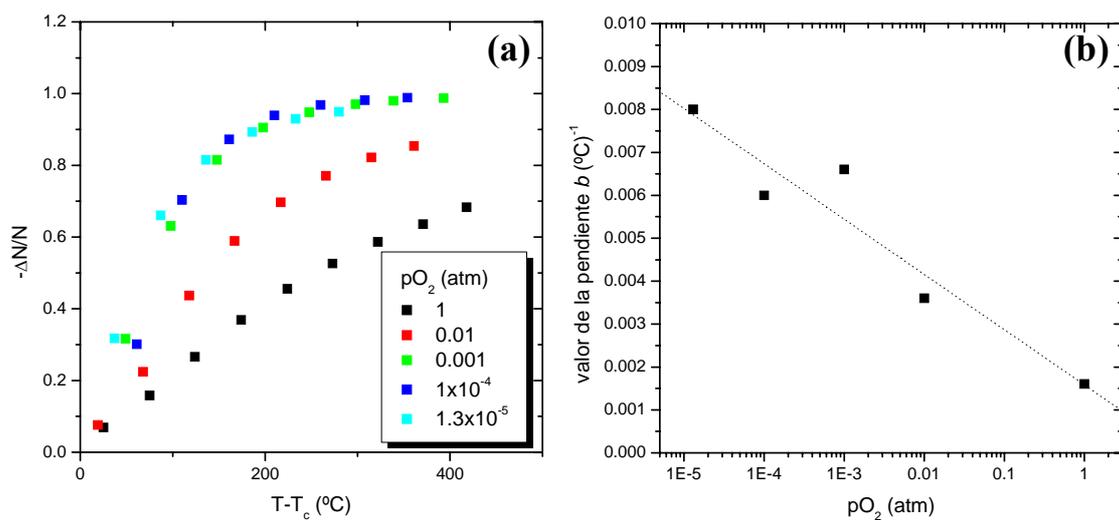


Figura 5.23: Diferencia entre el ajuste lineal de la conductividad y la  $\sigma T$  en función de  $T - T_c$  (a) y parámetro  $b$  de la pérdida de portadores con  $T$  en función de la  $p\text{O}_2$  (b).

Este análisis ha demostrado que en el rango de alta temperatura es posible ajustar las variaciones de conductividad a un modelo simple, que junto con el análisis del apartado 5.2 para el rango de bajas temperaturas, permite determinar de manera bastante razonable el comportamiento global de las curvas de conductividad en todo el rango de temperaturas. A modo de ejemplo, en la Figura 5.25 se representa el  $\text{Ln}(\sigma T)$  en función del inverso de la temperatura para una película de 10 nm sobre NGO (la misma de la Figura 5.6). En ella se ha ajustado un comportamiento que supone una densidad de portadores constante, hasta unos 350 °C (línea negra). A partir de esta temperatura se ajusta una curva que supone una reducción de portadores lineal con la temperatura (línea roja)<sup>xx</sup>.

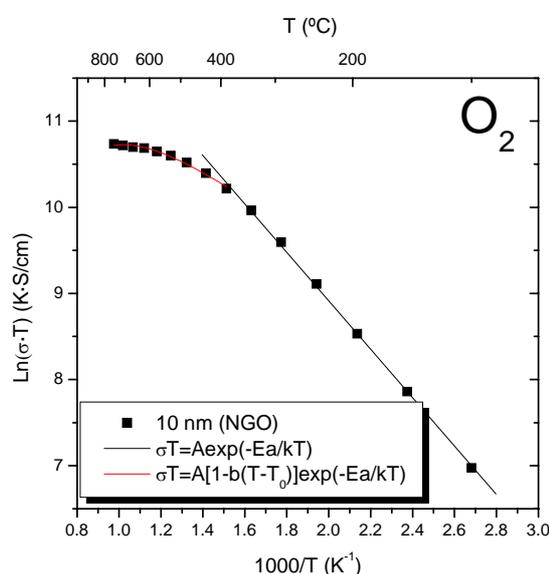


Figura 5.24: Ajustes de la conductividad para una película e 10nm sobre NGO en todo el rango de temperaturas.

<sup>xx</sup> Los valores de los parámetros obtenidos para estos ajustes, en el rango de bajas temperaturas hasta 350 °C corresponden a  $A = 2.1 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{K}/\text{cm}$ ,  $E_a = 0.24 \text{ eV}$ ; y en el rango  $T > 350$  °C, un valor de  $T_c = 600 \text{ K}$  y una variación de la densidad de portadores de  $7.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

## 5.4 Conductividad en la dirección transversal: anisotropía

Como se expuso en la introducción, el hecho de obtener materiales en forma epitaxial permite extraer información de los mecanismos de transporte que, en el caso de materiales con estructura laminar, dependen de la dirección cristalográfica. En los apartados anteriores de este capítulo se ha estudiado el transporte electrónico en el plano de la película, es decir, en el plano *a-c*. En el presente capítulo se pretende analizar el transporte en la dirección *b*, es decir, en la dirección a lo largo del espesor de la película.

Para medir la conductividad en la dirección perpendicular al plano es necesario depositar las películas sobre un material conductor que sirva de electrodo y depositar otro de los electrodos en la superficie de la película. En las medidas anteriores, se seleccionaron sustratos aislantes que no interfirieran en las medidas. En este caso se escogieron sustratos conductores con una estructura que permita, al mismo tiempo, prepara capas epitaxiales. El primer material seleccionado fue un sustrato monocristalino de STO dopado con Nb, que presenta una alta conductividad particularmente a bajas temperaturas (por debajo de la temperatura ambiente). Sin embargo, a las elevadas temperaturas a las que se llevan a cabo los experimentos, la conductancia de estos sustratos es notablemente inferior a la de las películas impidiendo la medida. Por otro lado, en los distintos ciclos de temperatura, mostraron una pérdida de sus propiedades metálicas. Se seleccionó entonces el SrRuO<sub>3</sub> (SRO), de estructura perovskita rómbica cuyo parámetro de perovskita cúbica relacionada es  $a_0 \sim 3.93 \text{ \AA}$  para la cerámica [101,102]. De utilizó una película de SRO epitaxial depositada por PLD sobre STO con un espesor de unos  $70 \text{ nm}^{\text{xxi}}$ , sobre la que se depositó SFO en las condiciones estándar descritas en el Capítulo 3. Para tener acceso al electrodo inferior de SRO se utilizó una máscara dura de Pt sobre el SRO que tapaba aproximadamente 1/3 de la superficie de la muestra durante el depósito de SFO. De este modo, tras eliminar la máscara, se obtiene una muestra cuya superficie está constituida por una parte de SFO y otra de SRO. El esquema de la muestra aparece representado en la Figura

---

<sup>xxi</sup> Esta película fue depositada mediante un láser excímero KrF, a 10 Hz, a 750 °C en 0.1 mbar de O<sub>2</sub> y con una fluencia de 2 J/cm<sup>2</sup> (cedida por F. Sánchez [104]).

5.25, donde se puede observar la sección transversal (a) en el que se aprecia el escalón definido por la máscara de sombra. En la Figura 5.25.b se representa la superficie de la muestra junto con un esquema de la ubicación de los contactos para medir la conductividad, tanto del SFO en la dirección perpendicular al plano, como de la capa de SRO.

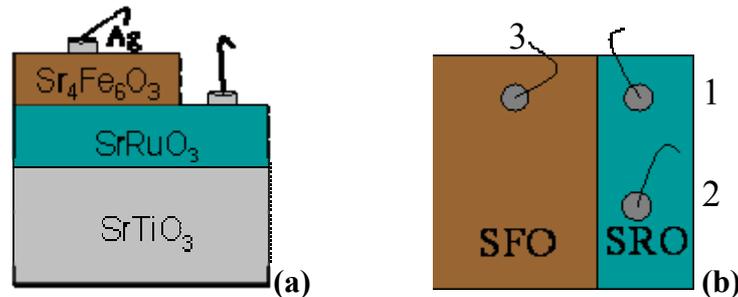


Figura 5.25: Configuración de las capas de SFO/SRO/STO en sección transversal (a) y en el plano (b).

Para observar el escalón definido por la máscara dura y confirmar el espesor de la película de SFO depositada, se realizaron medidas de perfilometría en la parte del escalón, como se representa en la Figura 5.26. En ésta es posible apreciar cómo parece existir un escalón bastante bien definido (unas  $20\ \mu\text{m}$  de anchura) así como el espesor de la película de SFO, que es de unos  $195\ \text{nm}$ .

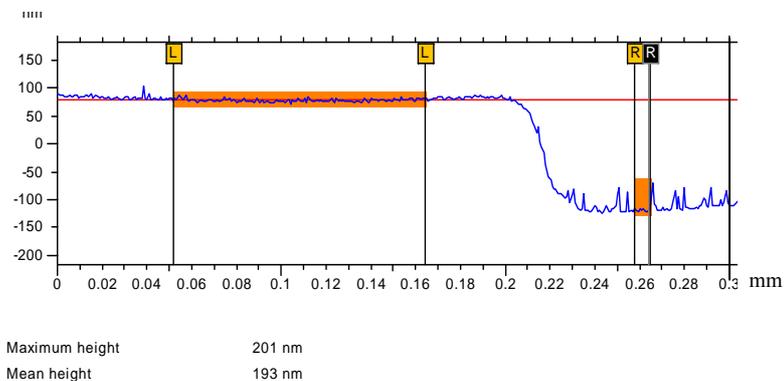


Figura 5.26: Perfilometría del escalón de SFO sobre la capa de SRO.

En primer lugar se determinaron los valores de la resistencia del SRO (de los contactos 1 y 2) en el rango de altas temperaturas, y se observó que, contrariamente a lo esperado, éstos eran muy elevados, con resistencias del orden de los  $283\ \Omega$  para temperaturas de unos  $700\ ^\circ\text{C}$  (una conductividad de unos  $650\ \text{S/cm}$ ). Posteriormente se midió la resistencia total entre el contacto sobre SFO (3) y uno de los contactos sobre SRO (1). El valor medido fue de unos  $300\ \Omega$ , que incluye la resistencia del electrodo

inferior más la de la película de SFO en la dirección transversal. Resulta difícil estimar si la diferencia entre ambas medidas, de escasamente unos pocos ohmios, corresponde a la resistencia en la dirección transversal de la película, o bien a variaciones de la resistencia del electrodo inferior de SFO. Se optó entonces, por estudiar únicamente el rango de bajas temperaturas, por debajo de la temperatura ambiente<sup>xxii</sup>. En esas condiciones, la resistencia del electrodo SRO es muy inferior a la resistencia de la película en la dirección transversal, y es posible estimar una conductividad.

Para obtener las bajas temperaturas deseadas se utilizó nitrógeno líquido. El dispositivo experimental utilizado, consistió básicamente en un portamuestras y un contenedor con nitrógeno líquido. La muestra se situó junto a un termopar y se cubrió todo con una lámina de aluminio, para mejorar la homogeneidad térmica del sistema. Posteriormente se introducía la muestra en el contenedor, situándola en las proximidades del nitrógeno líquido, y las medidas de resistencia se realizaban mientras el nitrógeno se iba evaporando, es decir, a medida que la temperatura aumentaba. La simpleza de este dispositivo no permitía la perfecta homogeneización de la temperatura en la zona de la muestra, por lo que es muy posible que existieran importantes gradientes de temperatura entre la termorresistencia de medida y la propia muestra. Por este motivo los valores de la temperatura deben considerarse como aproximados y, por tanto, los resultados obtenidos como cualitativos.

En la Figura 5.27 se representan los valores de la conductividad de una película epitaxial en la dirección transversal, calculados extrayendo la contribución del electrodo inferior (medido en el mismo rango de temperaturas). Para establecer una comparación, en la misma figura se representan los valores correspondientes a una muestra cerámica, y los valores obtenidos para la película epitaxial en la dirección paralela al plano.

La conductividad en la dirección transversal presenta igualmente un comportamiento semiconductor, con un valor de  $6 \times 10^{-4}$  S/cm a 300K. Si se supone un comportamiento monótono en todo el rango de temperaturas, se podrían extrapolar los

---

<sup>xxii</sup> Los valores reportados en la literatura de la resistividad del SRO a 300 K son de unos  $2.8 \times 10^{-4}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  para monocristales [103] y de  $3 \times 10^{-4}$   $\Omega \cdot \text{cm}$  a 300 K para películas epitaxiales de 40 nm, resistividad que aumenta al reducir el espesor de la película [104].

datos de las medidas en la dirección en el plano de las películas (punteado negro) y de la muestra cerámica (punteado verde) a valores de baja temperatura. De esta manera es posible estimar que la conductividad en la dirección transversal (paralela a  $b$ ) a temperatura ambiente es unos 2 órdenes de magnitud menos conductora que las medidas en el plano  $a-c$ . A unos 400 °C las diferencias serían mayores, de unos 3 órdenes de magnitud, respecto al plano  $a-c$ :  $\frac{\sigma_{a-c}}{\sigma_b} \approx 10^2$  a temperatura ambiente y

$$\frac{\sigma_{a-c}}{\sigma_b} \approx 10^3 \text{ a } 400 \text{ °C.}$$

El cambio de pendiente que se observa a unos 270 K, y que supone un cambio en la  $E_a$  hacia los valores de la cerámica, podría indicar una diferencia entre los mecanismos de transporte en el rango de baja y alta temperatura, observada por otros autores [105,106]. Por este motivo, la extrapolación a altas temperaturas realizada en la conductividad supondría una sobre estimación de la anisotropía. De todos modos estas diferencias en las medidas de transporte, aunque de modo cualitativo, evidencian la existencia de una gran anisotropía en las propiedades de transporte del material.

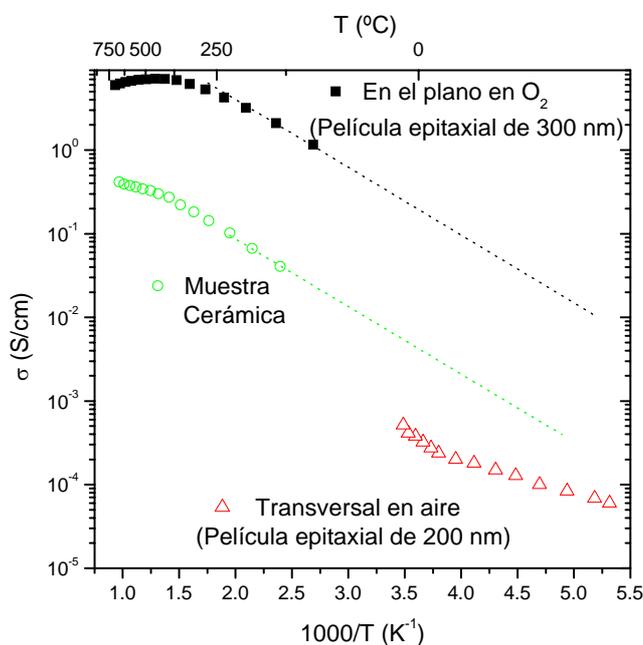


Figura 5.27: Conductividad total en función de  $1/T$  de la cerámica, una película de SFO en dirección planar y en dirección transversal.

## 5.5 Resumen

En este capítulo se han realizado medidas de transporte a alta temperatura de películas de SFO depositadas sobre tres sustratos distintos (STO, NGO y LAO). De la dependencia de la conductividad frente a la temperatura, conjuntamente con los valores de la movilidad de los portadores obtenidos de la literatura, se ha discutido que el mecanismo de conducción está de acuerdo con el reportado en la bibliografía de salto de pequeños polarones en aproximación adiabática. El mecanismo de transporte es un proceso activado térmicamente hasta unos 400 °C, determinado básicamente por una energía de activación  $E_a$  y un factor pre-exponencial  $A$  característicos. A partir de esa temperatura las películas empiezan a intercambiar oxígeno con la atmósfera reduciéndose así la densidad de portadores y, por tanto, la conductividad tiende a estabilizarse. Esta pérdida de portadores se ajusta a una dependencia lineal con la temperatura, y es independiente del espesor de las películas, aunque aumenta al disminuir la  $pO_2$ .

A partir de medidas de conductividad realizadas a distintas  $pO_2$  se ha observado un claro incremento de  $A$  y  $E_a$  con la disminución del contenido de oxígeno  $\delta$  en las películas.

Así mismo se ha observado una dependencia de las propiedades de transporte de las películas con respecto su espesor, y en concreto, en relación a las variaciones en la estructura cristalina del material ocasionadas por el estado de tensión epitaxial. El grado de deformación en las películas produce un incremento, tanto el factor pre-exponencial  $A$  como la energía de activación  $E_a$ , disminuyendo estos parámetros a medida que las películas se relajan (en medidas a una  $pO_2 = 1$  atm). Este hecho, se ha podido relacionar con sutiles variaciones en el contenido de oxígeno de estas películas, de modo que las películas con mayor grado de deformación presentaría un menor  $\delta$ .

Las películas más delgadas depositadas sobre NGO, con una mayor deformación inducida por el sustrato, presentan un incremento sustancial de su conductividad electrónica, que es debida a una menor variación de  $E_a$  con el espesor. Este hecho se ha relacionado directamente con la variación en el parámetro  $\alpha$  de su estructura modulada, que altera el mecanismo de transporte de carga.

Por otro lado, se ha mostrado cómo  $A$  y  $E_a$  están relacionados según la ley de compensación de Meyer-Neldel mostrando una temperatura isocinética común de 870 K, a la que coincidirían las curvas de conductividad, y con un valor de  $\sigma_0$  dependiente de  $\alpha$ , que va desde 10 S/cm para  $\alpha = 0.44$ , hasta 100 S/cm para  $\alpha = 0.40$ .

Las medidas a distintas  $pO_2$  también permitieron observar cambios en la estructura de defectos del material, pasando de un predominio de portadores tipo  $p$  a altas  $pO_2$ , a tipo  $n$  a bajas  $pO_2$ . Sin embargo de estas medidas no se han obtenido evidencias de la conductividad iónica del material.

Por último, gracias a las medidas de transporte transversales en capas de crecimiento epitaxial, se ha determinado que la conductividad en la dirección perpendicular al plano de las películas es aproximadamente entre 2 y 3 órdenes de magnitud inferior a la conductividad en la dirección del plano. Se ha demostrado así la existencia de una importante anisotropía en las propiedades de transporte de este material.



## **Capítulo 6**

# **Películas delgadas de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ : estudio comparativo de las propiedades de transporte**

El objetivo principal de este capítulo es el estudio de las propiedades de transporte de capas delgadas de material  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  (SFP), de estructura perovskita. Se pretende descartar la influencia de las capas de interfase de SFP en las medidas de transporte de las películas delgadas de SFO (recuérdese que las películas de SFO sobre NGO y STO crecían con una interfase de perovskita SFP). Por otro lado, y teniendo en cuenta que las estructuras de ambos materiales están íntimamente relacionadas, los resultados sirven para analizar y comprender con más profundidad los mecanismos de transporte del SFO.

### **6.1 *Crecimiento y caracterización de películas delgadas de $\text{SrFeO}_3$***

Las películas delgadas de SFP han sido depositadas mediante PLD usando el mismo equipo y procedimiento experimental que en las películas de SFO y que aparece descrito en el apartado 2.1.

### 6.1.1 *Condiciones de depósito*

Los sustratos utilizados para depositar la perovskita fueron STO (001) y NGO (110). El proceso de depósito fue el mismo que el seguido para las películas de SFO, pero utilizando el blanco de SrFeO<sub>3</sub>.

Por similitud estructural y composicional se utilizaron los parámetros de depósito estándar empleados para las capas de SFO (una presión de oxígeno en la cámara de  $1 \times 10^{-2}$  mbar, una temperatura del sustrato de 750 °C y pulsos de 10 Hz, unos 25 mJ y densidades de energía de aproximadamente 3 J/cm<sup>2</sup>). Al obtener directamente películas epitaxiales bajo estas condiciones no se realizó ninguna optimización adicional.

### 6.1.2 *Caracterización de composición, estructura y morfología de las películas de SrFeO<sub>3</sub>*

La composición de las películas de SFP fue analizada mediante microsonda electrónica. Sólo se utilizaron películas sobre NGO ya que, como se ha comentado anteriormente para el caso del SFO, la señal procedente del Sr del sustrato de STO interfiere con la del Sr de la capa, lo que impide obtener valores fiables. Así, la composición obtenida para las películas de SFP fue de Sr = 0.195(1), Fe = 0.190(1) y O = 0.613(1). Normalizando estos valores a Sr = 1 se obtienen unos resultados que se ajustan perfectamente, dentro de los límites de error, a los de la composición teórica (Sr = Fe = 1 y O = 3).

La estructura de las películas se estudió mediante el análisis de difracción de rayos X, tanto en modo  $\theta-2\theta$ , como con mapas del espacio recíproco de reflexiones asimétricas.

En la Figura 6.1 se muestra el diagrama XRD de dos películas de unos 60 nm de espesor, depositadas en las condiciones de trabajo mencionadas en el apartado 6.1.1, sobre sustratos de STO y NGO. Únicamente aparecen las reflexiones correspondientes al SrTiO<sub>3</sub> 001 y al NdGaO<sub>3</sub> hk0, con  $h = k$ .

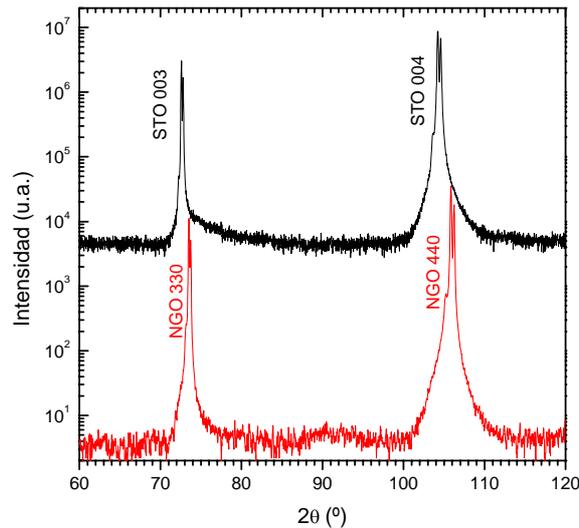


Figura 6.1: Detalle del XRD de películas de unos 62 nm sobre STO y NGO.

Para películas de mayor espesor se pueden apreciar, debido al mayor espesor de la capa, las reflexiones correspondientes al SFP. En la Figura 6.2 se representa el patrón de difracción de rayos X de una capa de unos 240 nm de espesor depositada sobre un sustrato de NGO. Se puede observar un par de reflexiones  $h00$  de la película de SFP, además de los picos correspondientes al NGO. Aparecen con claridad sólo las reflexiones que están a ángulos mayores, ya que es en este rango en cual se obtiene una mayor resolución angular. Estas reflexiones indican que la perovskita SFP crece perfectamente epitaxial sobre los bloques perovskita del sustrato (*cubo-sobre cubo*).

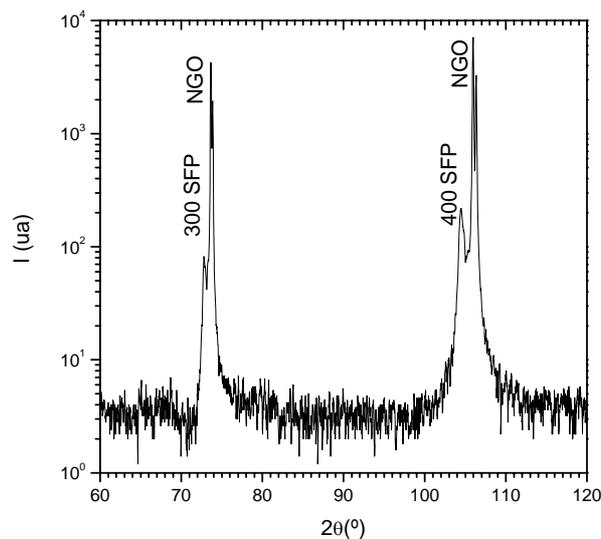


Figura 6.2: Detalle del XRD de una muestra de unos 240 nm sobre NGO.

Debido a la similitud entre las estructuras perovskita de película y sustrato, se buscaron regiones del espacio recíproco donde las reflexiones de ambos materiales se separaran lo suficiente como para poder obtener valores de los parámetros de red. En la Figura 6.3 se representa el mapa del espacio recíproco en torno a la reflexión 510 del NGO (reflexión 203 si se considera la celda pseudo cúbica del NGO), donde es posible observar, además, muy claramente la reflexión 203 del SFP.

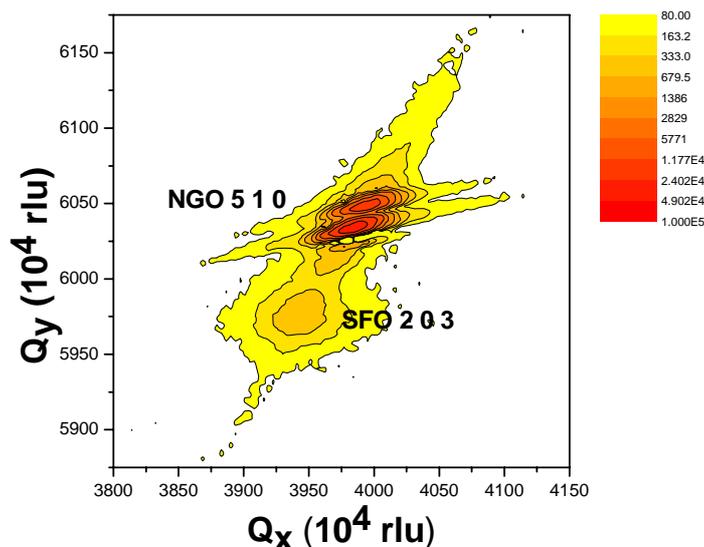


Figura 6.3: Mapa del espacio recíproco de la muestra de 240 nm depositada sobre NGO.

De las reflexiones 203 del SFP se pueden determinar los parámetros de red en el plano y perpendicular al plano. En la Figura 6.4 aparecen representados estos parámetros para aquellas películas en la que ha sido posible separar suficientemente las reflexiones de capa y sustrato. Los valores reportados en la bibliografía para la perovskita SFP son de  $a = 0.3851(1)$  nm para la composición  $\text{SrFeO}_3$ . Los parámetros pseudo cúbicos relacionados de las estructuras deficientes en oxígeno  $\text{SrFeO}_{2.875}$  y  $\text{SrFeO}_{2.75}$  son  $0.3864(3)$  nm y  $0.3880(3)$  nm respectivamente [62]. Parece así aumentar el parámetro de red a medida que se pierde oxígeno. Los parámetros de red obtenidos en las películas son siempre superiores a los citados anteriormente (perpendicular al plano de  $0.389(1)$  nm y en el plano  $0.391(1)$  nm). Esto parece indicar que se trata de una estructura deficiente en oxígeno para todos los espesores. De la dependencia del parámetro en el plano con el espesor (parece disminuir ligeramente) se podría deducir que la estructura gana oxígeno al aumentar el espesor, disminuyendo su parámetro de red.

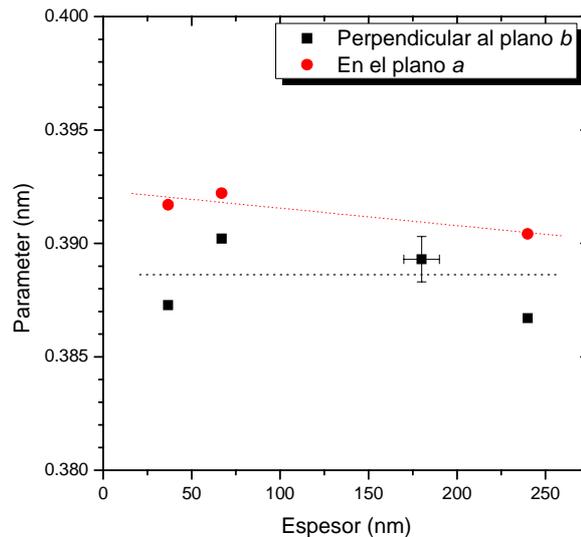


Figura 6.4: Parámetros en el plano y perpendicular al plano de muestras en función del espesor.

La morfología superficial de las películas se estudió mediante el análisis de las imágenes de AFM de todas las muestras. En la Figura 6.5 se muestran las imágenes de la morfología superficial, obtenidas mediante AFM, de un par de películas, de unos 180 nm de espesor, depositadas sobre STO (a) y NGO (b). Se pueden apreciar numerosos precipitados con forma de agujas en la superficie, de mayor tamaño para la película sobre STO, de hasta 3  $\mu\text{m}$  de longitud y con alturas de hasta 60 nm, mientras que para las películas sobre NGO son de unos 400 nm de longitud y no sobrepasan los 20 nm de altura.

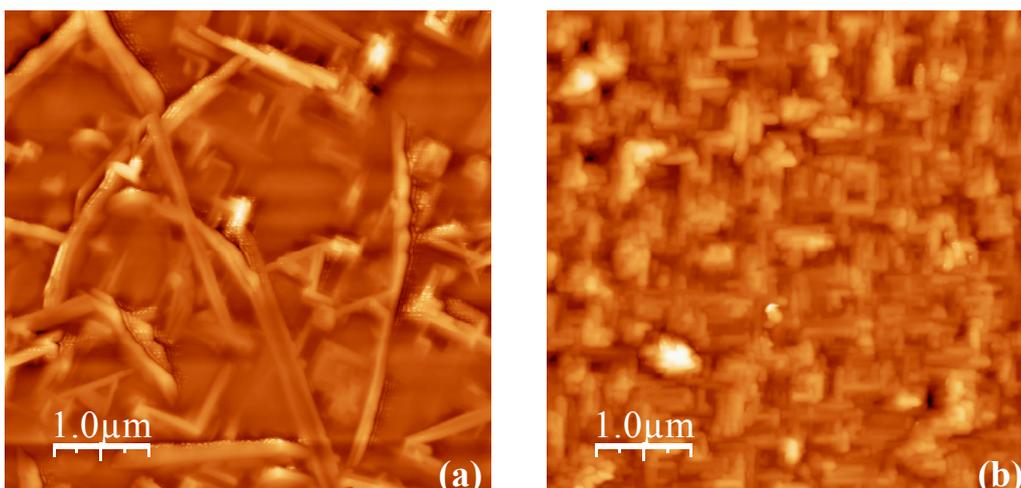


Figura 6.5: Imágenes de AFM de películas de SFP de unos 180 nm sobre STO (a) y NGO (b).

Para el estudio de la microestructura de las películas se utiliza la microscopía de transmisión, tanto de baja como alta resolución.

En la Figura 6.6 se muestran imágenes de baja magnificación de la sección transversal de las películas anteriores depositadas sobre STO (a) y NGO (b), que permiten obtener una idea más completa de la microestructura. Ambas muestras presentan irregularidades superficiales, siendo mayores las de la muestra depositada sobre STO (Figura 6.6.a). Estas irregularidades estarían asociadas a las agujas observadas en las imágenes de AFM. Debido a estas irregularidades el grosor de las capas oscila entre 120 nm y 220 nm para la película sobre STO, y entre 160 nm y 230 nm para la depositada sobre NGO (Figura 6.6.b). En ambas muestras se observan defectos planares paralelos y perpendiculares a la interfase con el sustrato. Las zonas donde la capa es más gruesa parecen asociadas a la presencia de defectos verticales. Es, por tanto, posible que la formación de defectos planares esté asociada con una dirección cristalográfica para la que se obtiene un mayor ritmo de crecimiento, favoreciendo la formación de las excrescencias observadas.

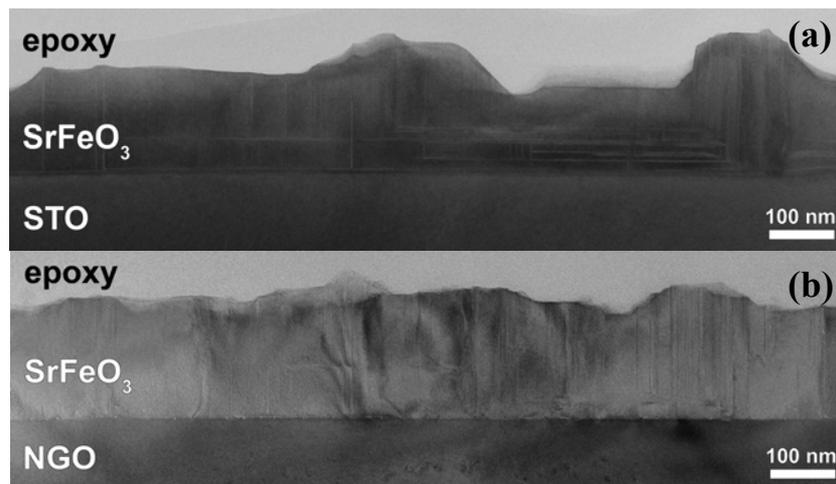


Figura 6.6: Imagen de baja magnificación de TEM de las películas de 180 nm de SrFeO<sub>3-δ</sub> depositadas sobre STO (a) y NGO (b).

La interfase capa/sustrato de la película depositada sobre STO está bien definida y no se observa la presencia de dislocaciones. Por el contrario, en la película depositada sobre NGO, se observa la presencia de numerosas dislocaciones (zonas puntuales de mayor contraste que aparecen distribuidas a lo largo de la interfase de la Figura 6.6.b).

En las observaciones realizadas mediante microscopía de alta resolución se obtienen detalles como los mostrados en la Figura 6.7, que corresponden a secciones transversales de películas depositadas sobre STO (a) y NGO (b), de las mismas muestras.

La Figura 6.7.a muestra la presencia de defectos planares paralelos y perpendiculares a la interfase SFO/STO. Estos defectos dan lugar a las líneas difusas en el patrón de difracción que se solapan al patrón característico de la perovskita cúbica. En la imagen de HREM de Figura 6.7.a también se observa una zona de interfase, de unos 4 nm de espesor, con un contraste claramente más oscuro que el resto de la capa. El tamaño de los bloques de perovskita de este nivel es ligeramente superior al de la capa de SrFeO<sub>3</sub>, indicativo de un contenido de oxígeno menor. Una observación similar a cerca del menor contenido de oxígeno es descrita por otros autores [107]. El desajuste de los parámetros de red entre el SrFeO<sub>3-δ</sub> y el STO (de -1.28%) podría favorecer la formación de fases con menor contenido en oxígeno (y mayor parámetros de celda), lo que explicaría también la ausencia de dislocaciones en la interfase. El desajuste entre las estructuras del SrFeO<sub>3</sub> y NGO es de -0.52%. En estas películas sobre NGO la tensión acumulada se relaja mediante la formación de dislocaciones, a diferencia de las películas sobre STO que presentaban una interfase, no observada sobre NGO.

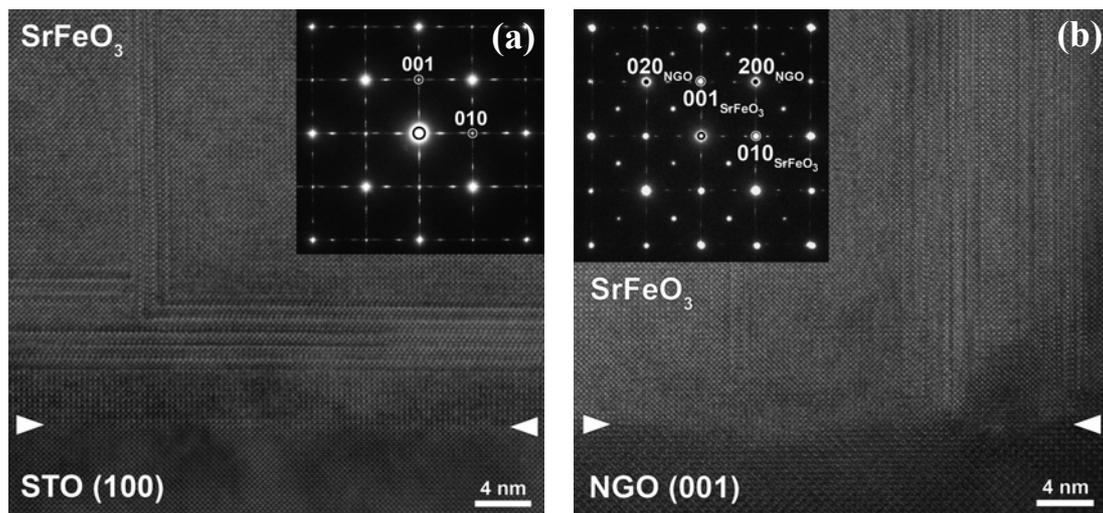


Figura 6.7: Imagen de HREM de las películas de 180 nm depositadas sobre STO (a) y NGO (b). En los recuadros la transformada de Fourier de las imágenes.

En la Figura 6.7.b, imagen correspondiente a la película depositada sobre NGO, también se pueden observar los defectos planares perpendiculares a la interfase, que dan lugar a las líneas difusas en el patrón de difracción. Normalmente estos defectos se deben a la inserción de planos suplementarios de Fe-O o Sr-O en la estructura SrFeO<sub>3</sub>, dando lugar, la inserción de Fe-O, a la formación de la fase Sr<sub>4</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>13</sub>. Del mismo modo

que en la capa de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  sobre STO, los máximos en las líneas difusas (horizontal) de la difracción se pueden asociar a la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ .

En la Figura 6.8 se muestra una ampliación de la zona de la Figura 6.7.a donde se aprecia la presencia de la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ .

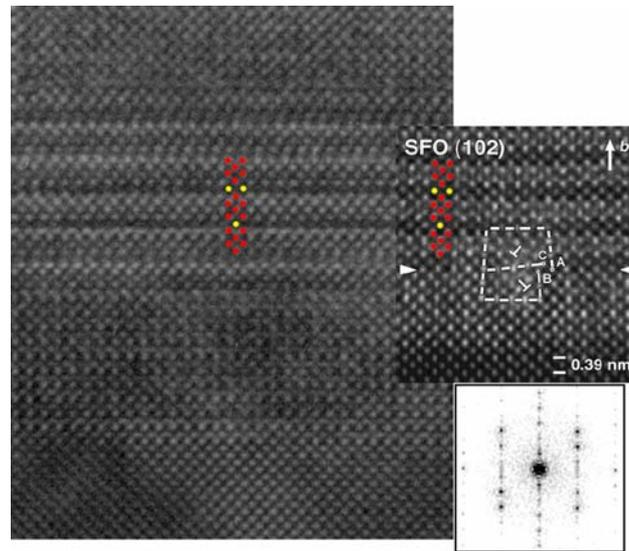


Figura 6.8: Imagen de HREM de la interfase SFP/STO, junto con su transformada de Fourier. Se muestra igualmente una imagen HREM obtenida para una película de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  (derecha).

Para una mayor comprensión de la microestructura se añade una magnificación superpuesta donde los átomos pesados de las dobles capas aparecen marcados en rojo y en amarillo los átomos de Fe de los bloques de perovskita. También se ha añadido la transformada de Fourier de los defectos horizontales (que es idéntica a la difracción a lo largo del eje  $[102]$  de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ ). Se puede observar que los máximos en las líneas difusas del ED de la Figura 6.7.a se corresponden a los de la transformada de Fourier.

## 6.2 Propiedades de transporte de las películas de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

Una vez analizada la estructura de las películas de perovskita SFP, y teniendo en cuenta los defectos y peculiaridades observados, se procede al estudio de las propiedades de transporte de este material depositado en forma de película delgada.

Las medidas de conductividad fueron llevadas a cabo mediante espectroscopia de impedancias, procediendo de forma análoga a las medidas realizadas en las películas de SFO. En todos los casos se obtuvieron arcos simples asociados a un circuito RC en paralelo cuya parte capacitiva coincide con la anteriormente asociada a efectos del instrumental utilizado.

### 6.2.1 *Dependencia de la conductividad frente a la temperatura*

La dependencia de la conductividad total en función del inverso de la temperatura se muestra en la Figura 6.9. En esta gráfica aparecen representados los valores de películas de diversos espesores, depositadas tanto sobre STO como NGO. Se puede apreciar cómo, igual que ocurría en las películas de SFO, existen dos comportamientos dependiendo del rango de temperaturas. A bajas temperaturas ( $T < 400$  °C) la dependencia de la conductividad frente a la temperatura evidencia un proceso activado térmicamente, que sigue la ley de Arrhenius. A altas temperaturas ( $T > 400$  °C), sin embargo, la conductividad disminuye al aumentar la temperatura debido a que empieza a producirse un intercambio de oxígeno con la atmósfera, con la consiguiente pérdida de estequiometría en la película. Del mismo modo que ocurría en el SFO, al perder oxígeno en el material se producen dos electrones por cada oxígeno, se reduce la densidad de huecos y, por tanto, disminuye la conductividad.

También puede apreciarse que la conductividad no varía apreciablemente ni con el espesor ni con el tipo de sustrato, salvo para la película de 240 nm sobre NGO. Por otro lado los valores máximos de la conductividad obtenida en O<sub>2</sub> están en torno a los 100 S/cm, superior a los que presentaba el SFO que eran de unos 10 S/cm para películas de unos 100 nm. Esta alta conductividad valida las medidas de transporte a alta temperatura realizadas sobre los sustratos de STO, al menos para espesores superiores a 30 nm. En este sentido, cabe destacar que la conductividad de la película de SFP de 26 nm muestra un cambio de pendiente a altas temperaturas debido a la influencia de la conductividad del STO en este rango de temperaturas y para espesores tan reducidos.

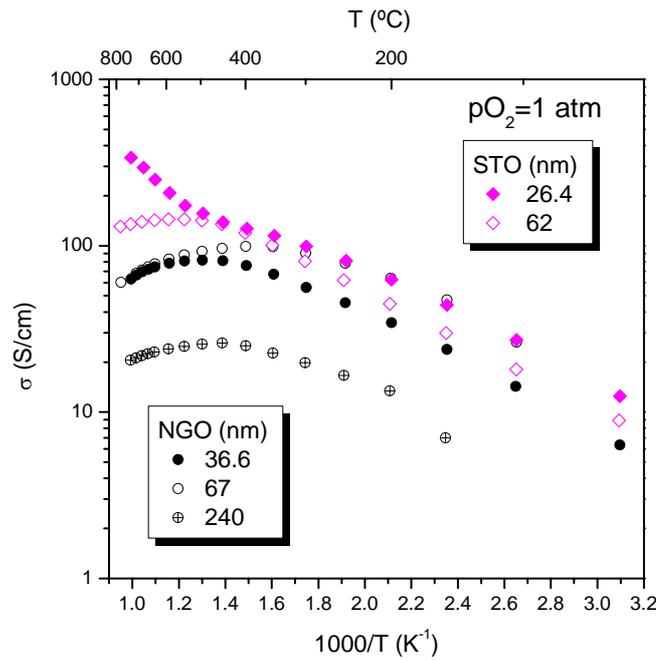


Figura 6.9:  $\sigma$  en función de  $1/T$  para películas de distintos espesores y sustratos.

Por otro lado, la dependencia de la conductividad con la temperatura sigue una forma similar a la observada para el SFO. Esta observación, unida a los bajos valores de la movilidad de los portadores hallados para las cerámicas de este material en la bibliografía [88], permite suponer que el mecanismo de conductividad que presenta el SFP es el de salto de pequeños polarones en aproximación adiabática. De esta manera, para la conductividad, se cumple la relación  $\sigma T = A \cdot \exp(-E_a/kT)$ .

Asumiendo entonces el mecanismo de salto de pequeños polarones en aproximación adiabática, es posible calcular las energías de activación de la conductividad en el rango activado térmicamente. En la Figura 6.10 se representan los valores obtenidos para  $A$  y  $E_a$  en función del espesor, para una serie de muestras de diferente espesor medidas en atmósfera de oxígeno.

Se obtienen valores de  $E_a$  que varían entre 0.1 y 0.2 eV, muy inferiores a los observados en las películas de SFO en todo el rango de espesores estudiados. A pesar de que las diferencias son muy pequeñas,  $E_a$  parece aumentar al disminuir el espesor de la película, coincidiendo con la dependencia observada para las películas de SFO.

Los valores de  $A$  para el SFP, entre  $10^5$  y  $10^6$  S·K/cm, también son muy inferiores a los obtenidos para las películas de SFO, y su variación con el espesor también es menor.

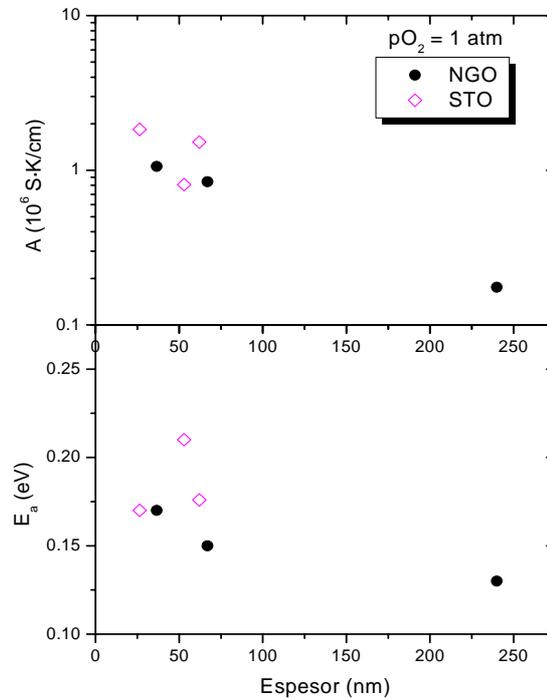


Figura 6.10:  $A$  y  $E_a$  medidos en 1 atm de O<sub>2</sub> en función del espesor.

### 6.2.2 Dependencia de la conductividad con la $pO_2$

Para completar el estudio de las propiedades de transporte se analizaron las variaciones en la conductividad de estas películas sometidas a distintas  $pO_2$ . En la Figura 6.11 se muestra la conductividad frente al inverso de la temperatura de la película de 67 nm, depositada sobre NGO, para diversas presiones parciales de oxígeno, desde 1 atm hasta  $3 \times 10^{-4}$  atm. Estas medidas se realizaron de manera consecutiva en diferentes ciclos de temperatura manteniendo constante la  $pO_2$  en cada ciclo (medidas isobaras). Los valores de la conductividad se tomaron mediante espectroscopia de impedancias durante el proceso de enfriamiento.

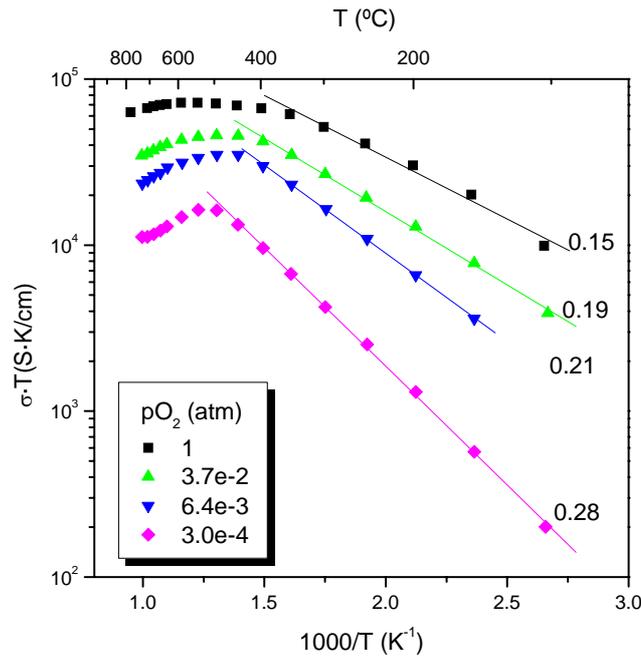


Figura 6.11: Conductividad de una muestra de 67 nm de SFP sobre NGO en diferentes atmósferas.

Lo primero que se puede apreciar en la gráfica de la Figura 6.11 es que la conductividad disminuye al bajar la concentración de oxígeno, lo que significa que el material  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  presenta conductividad electrónica por huecos (tipo  $p$ ) en este rango de presiones. También se puede apreciar que en este material varían las pendientes de las curvas tanto en el rango de las bajas como en el de las altas temperaturas, lo que se traducirá, a altas temperaturas, en una variación de la conductividad frente a la  $p\text{O}_2$  ligeramente distinta para cada temperatura (véase la Figura 6.14). En el rango de bajas temperaturas, la variación de la pendiente se traduce en una variación de la energía de activación en función de la  $p\text{O}_2$ , como se muestra en la Figura 6.12.

Para observar lo que ocurre en el rango de bajas temperaturas se representa, en la Figura 6.12, el factor pre-exponencial,  $A$ , y la energía de activación,  $E_a$ , de las curvas de conductividad en función de la  $p\text{O}_2$ . Cabe destacar, en primer lugar, los bajos valores tanto de  $A$  como de  $E_a$  en comparación con los obtenidos en las películas de SFO. Por otro lado, también es remarcable la pequeña variación de estos valores con la  $p\text{O}_2$ , ya que  $A$  sólo varía entre  $10^5 \text{ S}\cdot\text{K}/\text{cm}$  y  $3 \times 10^6 \text{ S}\cdot\text{K}/\text{cm}$ , mientras que  $E_a$  aumenta de 0.1 eV a 0.3 eV, entre 1 y  $10^{-4}$  atm, respectivamente. El ligero aumento de  $E_a$  al disminuir la  $p\text{O}_2$ , como en el caso de SFO, se asocia a la creciente localización de los portadores al disminuir su concentración.

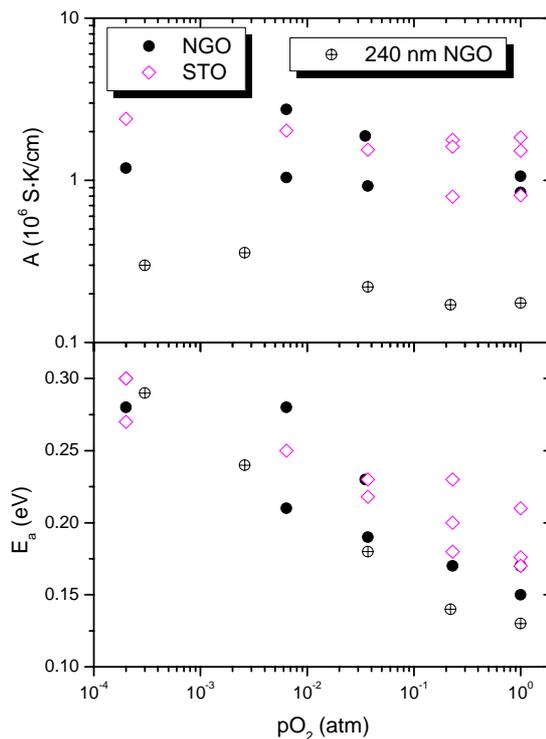


Figura 6.12:  $A$  y  $E_a$  de diversas películas de SFP en función de la  $pO_2$ .

Puesto que se observan diferencias en  $A$  y en  $E_a$  con respecto a las tendencias y a los valores de los obtenidos para el SFO, cabe suponer que para las películas de SFP, de cumplirse la ley de compensación, ésta debería obedecer a otros parámetros diferentes a los obtenidos para SFO. Para comprobarlo en la Figura 6.13.a se representa  $A$  en función de  $E_a$ , en escala logarítmica, para películas de distinto espesor y sustrato, medidas a diferentes  $pO_2$ . La clara relación lineal entre  $\log A$  y  $E_a$  confirma la ley de compensación, extrayendo unos valores de la temperatura isocinética  $T_0 \sim 2500$  K y  $\sigma_0 T_0 \sim 440 \times 10^3$  S·K/cm ( $\sigma_0 \sim 200$  S/cm).

En la Figura 6.13.b aparecen representadas las mismas curvas de  $\sigma T$  frente al inverso de la temperatura de la Figura 6.11, junto al punto isocinético calculado para el SFP. Se puede observar cómo, efectivamente, las distintas curvas realizadas a diferentes  $pO_2$  tienden a converger en  $\sigma_0 T_0$  a la temperatura isocinética. Por último, es importante puntualizar que en la Figura 6.13.a aparece una muestra que se escapa a la ley de compensación general y, aunque mantiene la dependencia lineal con la misma pendiente (mismo valor de  $T_0$ ) la ordenada en el origen es menor (menor valor de  $\sigma_0 T_0$ ). Este hecho podría estar relacionado con la presencia de una mayor densidad de defectos del

tipo  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ , (como los observados en la Figura 6.8) y por tanto, reducen su valor de  $\sigma_0$  hacia valores acordes con dicho material.

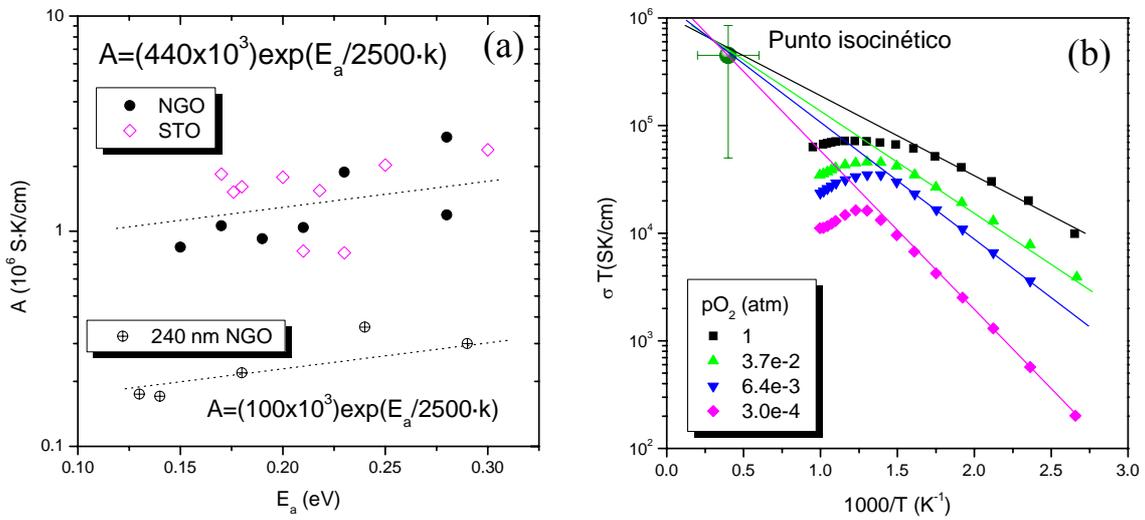


Figura 6.13:  $A$  en función de  $E_a$  para películas de distinto espesor, sustrato y  $p\text{O}_2$  (a) y convergencia de  $\sigma T$  en  $T_0$  a un valor cte de la muestra de 67 nm (b).

A partir del estudio a altas temperaturas ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) se representan, en la Figura 6.14, los valores de la conductividad en función de la  $p\text{O}_2$ , conjuntamente con los valores extraídos de la bibliografía para una muestra de material cerámico de esta perovskita SFP medida a  $750^\circ\text{C}$  [108].

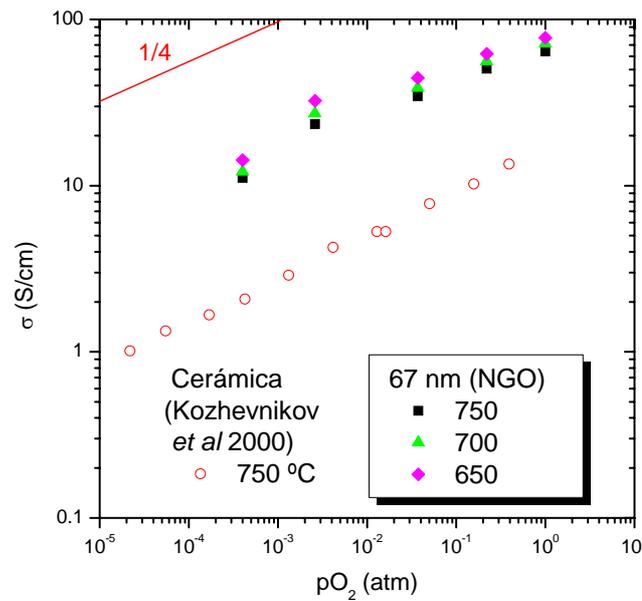


Figura 6.14: Conductividad en función de la  $p\text{O}_2$  de una película de 67 nm sobre NGO y de la cerámica.

Si se compara la medida de 750 °C de la película delgada de SFP con los valores de la cerámica, se observa que la película es casi un orden de magnitud más conductora que la cerámica, al menos en el rango de altas  $p\text{O}_2$ . Este hecho se relaciona con la gran calidad cristalina de las películas epitaxiales sin la presencia de fronteras de grano que podrían limitar la conductividad de las muestras cerámicas. Si se observan las pendientes de las curvas de la conductividad en función de la  $p\text{O}_2$  es posible apreciar que éstas son positivas, como corresponde a una conductividad tipo  $p$ , y su valor de 0.20, independiente de  $T$ , es muy cercano al  $\frac{1}{4}$  teórico.

### 6.3 Comparativa entre películas de $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ y $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$

Como ya se anunciaba en la introducción de este capítulo, el objetivo principal del depósito de películas de la perovskita SFP era el análisis comparativo de las medidas de conductividad de las películas de SFO con las películas de SFP, para determinar la posible influencia de la interfase de perovskita en las propiedades de transporte del SFO.

Las principales diferencias observadas en el SFP respecto al comportamiento que presentan las películas de SFO son tales que permiten justificar que las variaciones observadas en las películas de SFO sobre NGO en función del espesor no pueden ser debidas a la presencia de la interfase de perovskita.

Para comparar conjuntamente los comportamientos de ambos materiales, en la Figura 6.15 se representa la energía de activación en función del espesor (a) así como en función de la  $p\text{O}_2$  (b), para distintas películas de SFO y SFP. Las diferencias en los valores de  $E_a$  se pueden apreciar con claridad en las gráficas, y son suficientes para discriminar entre ambos materiales utilizando sólo este parámetro. En el caso de que la conductividad en las películas de SFO estuviese dominada por la presencia de la fase SFP, se observaría con claridad una variación en sus parámetros  $A$  y  $E_a$ .

Éste podría ser el caso de la película de 240 nm de SFO (de la que ya se había señalado su comportamiento anómalo en la Figura 5.12, y que se halla igualmente incluida en la Figura 6.15.b) que muestra una dependencia de  $E_a$  en función de la  $p\text{O}_2$  que se ajusta perfectamente a la mostrada por la perovskita SFP. Es posible entonces

concluir que en esta muestra, una de las de mayor espesor, la mayor contribución en la conductividad puede provenir de la interfase y/o de defectos de perovskita.

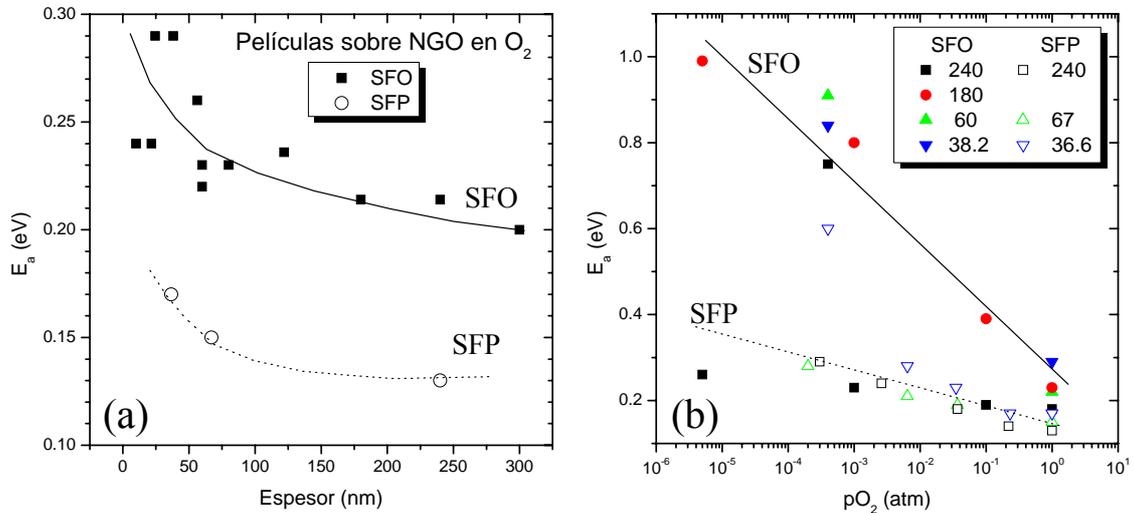


Figura 6.15:  $E_a$  en función del espesor (a) y la  $pO_2$  (b) para el SFO y el SFP.

Así, a modo de recapitulación, en el régimen de bajas temperaturas las diferencias entre SFO y SFP se basan principalmente en dos motivos:

1. los valores tan bajos tanto de  $E_a$  como  $A$  que presenta la perovskita SFP en comparación a los obtenidos para las películas del material SFO.
2. las diferencias en la dependencia de  $E_a$  y  $A$  frente a la  $pO_2$ , es decir, por su ley de compensación, con puntos isocinéticos muy dispares entre ambos materiales, pasando de  $T_0 \sim 780$  K y  $\sigma_0 \sim 10$ -100 S/cm, para el SFO, a  $T_0 \sim 2500$  K y  $\sigma_0 \sim 200$  S/cm, para el SFP.

Con respecto a las diferencias entre ambos materiales en el rango de alta temperatura, en la gráfica de la Figura 6.16 se representa la conductividad en función de la  $pO_2$ , de una muestra de SFO de 180 nm y otra de SFP de 36 nm, obtenidas a las mismas temperaturas. Como se ha mostrado previamente, existe una relación lineal entre ambos parámetros, con una pendiente muy próxima al  $\frac{1}{4}$  teórico para ambos materiales. Sin tener en cuenta las diferencias en la magnitud de la conductividad para estas muestras, que dependen de modo importante del espesor particularmente en el caso de SFO, debe destacarse que existe una diferencia muy clara en su variación frente a la temperatura. Mientras que en el material SFO no se observa una variación apreciable, en el material SFP se observa una dependencia mayor de la conductividad

con la temperatura. Esta diferencia en el comportamiento entre las películas de SFO y el SFP podría ser utilizado, junto con los puntos anteriores, para discernir entre ambos materiales.

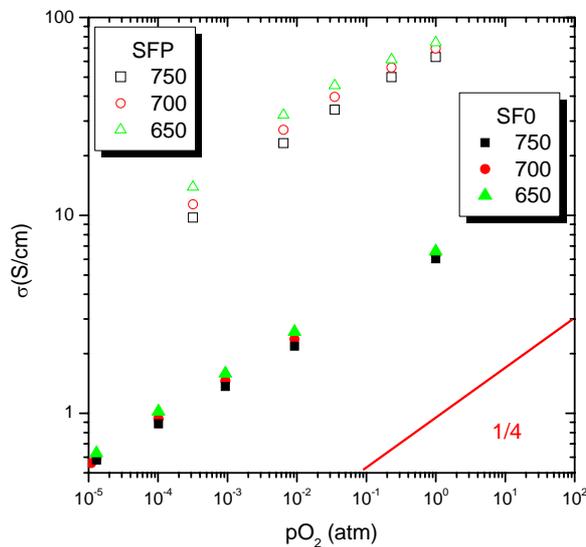


Figura 6.16: Conductividad en función de la  $pO_2$  para el SFO y el SFP.

Esta observación puede, además, tener una gran importancia si se valora la posible aplicación del SFO como sensor de oxígeno, ya que para esta aplicación resulta fundamental que la respuesta del sensor a los cambios de  $pO_2$  (medidos directamente de las variaciones de conductividad) sea invariable frente a fluctuaciones de la temperatura en torno a la temperatura de trabajo.

Del mismo modo, y relacionado con la anterior observación, es posible apreciar diferencias entre SFO y SFP en las curvas de la variación de portadores  $-ΔN/N$  en el régimen de equilibrio, realizadas a distintas  $pO_2$  (como se detalló en el apartado 5.3.3) Esta observación se refleja en variaciones de la pendiente en la región de dependencia lineal frente a la temperatura, para cada  $pO_2$  y para cada material. Para mostrar este hecho, en la Figura 6.17, se representa dicha pendiente ( $b$ ) en función de la  $pO_2$  para las películas de SFO y el SFP. Se puede observar que, si bien la relación es lineal en ambos materiales, las variaciones de  $b$  son en torno al doble en el SFO que en el SFP.

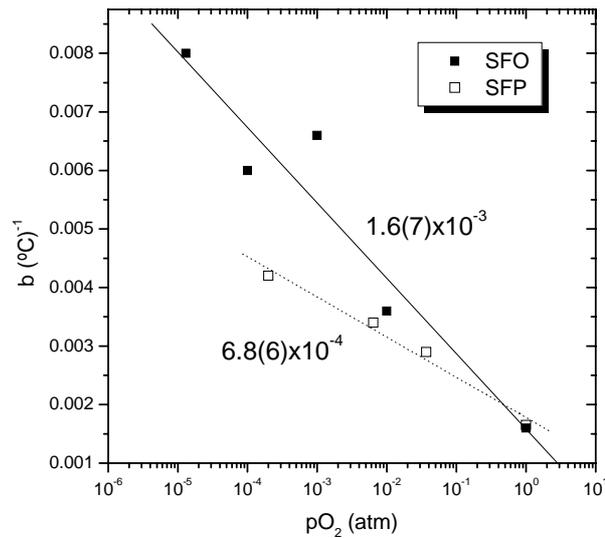


Figura 6.17: Parámetro  $b$  en función de la  $pO_2$  para el SFO y el SFP.

## 6.4 Resumen

Se han depositado películas epitaxiales de la perovskita  $SrFeO_{3-\delta}$ , sobre STO y NGO. Mediante el análisis de XRD y HREM se han podido estudiar las propiedades estructurales básicas de las películas, obteniendo información a cerca de la epitaxia, los parámetros de red y de la presencia de defectos de  $Sr_4Fe_6O_{13}$  en la estructura.

Una vez determinada la estructura de las películas, y mediante el estudio de las propiedades de transporte, se han obtenido evidencias claras de las diferencias en la conductividad respecto a las que presentaba el SFO. Así, aunque ambos materiales sigan la misma dependencia de la conductividad frente a la temperatura, típica de un mecanismo activado térmicamente de salto de pequeños polarones en aproximación adiabática con pérdida de portadores a altas temperaturas, el comportamiento tanto de la conductividad como de  $A$  y  $E_a$  frente a la  $pO_2$  difiere y es concluyente para discernir entre ambos materiales. Los valores de  $E_a$  y  $A$  del SFP son muy inferiores a los del SFO para todo el rango de  $pO_2$ , y su variación con el cambio de  $pO_2$  también es mucho menor que en el SFO. El SFP, igual que el SFO, también sigue la ley de compensación de Meyer-Neldel, pero las curvas de la conductividad  $\sigma T$  tienden a coincidir en una temperatura isocinética muy superior a la del SFO. Con toda esta serie de criterios es fácil discernir si la conductividad medida corresponde a uno u otro material, pudiendo concluir que en las películas de SFO no interfiere la conductividad de la perovskita de la

interfase. Existe una excepción en una de las películas de mayor espesor de SFO, cuyos valores de  $A$  y  $E_a$  coinciden con los de la perovskita y no con los del SFO.

Cabe destacar por último que a través de la variación en la estructura modulada del material  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+2\alpha+\delta}$ , es posible aumentar la conductividad electrónica del SFO (disminuyendo el parámetro  $\alpha$ ) hasta valores que se asemejan a los que presenta el SFP. Sin embargo la explicación de este fenómeno requeriría un cálculo de las variaciones en la configuración electrónica del SFO en función del parámetro  $\alpha$  de la modulación, objetivo éste que se encuentra más allá del alcance de este trabajo.



## Capítulo 7

### Multicapas SFO/STO

En el Capítulo 5 de esta tesis ha quedado de manifiesto el extraordinario aumento de la conductividad en las películas de menores espesores, que ha sido relacionado con las tensiones de las películas. Con el fin de mantener valores tan altos de la conductividad se desarrolla, en este capítulo, un estudio preliminar sobre multicapas de SFO/STO, cuyas capas individuales de SFO tengan un espesor similar al de aquellas con mayores conductividades de las películas simples de SFO, es decir 10 nm. También se pretende controlar, a través de la multicapa, las variaciones de conductividad en el régimen de equilibrio. El objetivo es estudiar la posibilidad de obtener un rango de  $pO_2$  donde la conductividad sea independiente de la temperatura, lo que va a significar la posible aplicación de estos materiales como sensores de oxígeno. Por último, en este estudio, también se investigan las consecuencias que el aumento del número de interfases con el material del sustrato (STO en este caso) produce en las propiedades de transporte. Cabe destacar de igual modo que la elección de STO como componente de las multicapas permite completar el estudio de la interfase capa/sustrato, es decir SFO/STO en este caso.

Para completar los objetivos propuestos en el estudio de las multicapas SFO/STO, es preciso realizar un estudio previo del crecimiento epitaxial de películas de STO.

#### **7.1 Preparación de películas de STO**

Para poder caracterizar adecuadamente las capas y evitar los problemas derivados del depósito de películas de la misma composición que el sustrato, que

aparecería en el caso de usar los sustratos de STO, se realizó un estudio preliminar de películas de STO sobre NGO.

Como el fin último de las películas de STO es su depósito en las multicapas, se escogieron los parámetros experimentales utilizados para el depósito de las películas de SFO, temperatura de 750 °C y a  $10^{-2}$  mbar de  $O_2$ . Con estas condiciones se obtienen películas de STO policristalinas, como puede observarse en la difracción de rayos X que se presenta en la Figura 7.1, donde, además de las reflexiones procedentes del sustrato, aparecen las reflexiones  $h00$  y  $hk0$  (con  $h = k$ ) del STO.

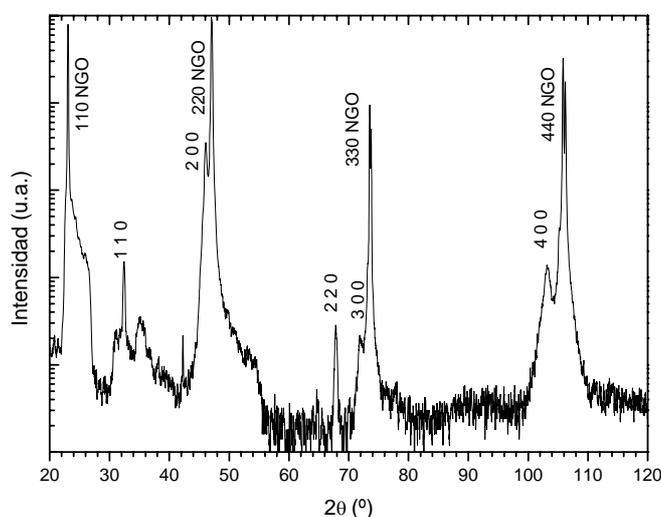


Figura 7.1: XRD de una muestra de 30 nm de STO depositada en condiciones estándar sobre NGO.

Las reflexiones  $h00$  del STO aparecen suficientemente separadas de las del sustrato para grandes ángulos, lo que nos permite calcular, junto a las 220 los parámetros de red del STO depositado sobre NGO. Así, de la posición de la reflexión 400, se obtiene un parámetro de red de 0.393(5) nm, mientras que de la 220 (suponiendo una celda cúbica) resulta un parámetro de 0.391(3) nm.

El espesor de las películas se determinó mediante reflectometría de rayos X. En la Figura 7.2 aparece representada la intensidad de la señal de reflectometría en función del ángulo de incidencia para una de las películas de STO. En ésta se pueden observar las típicas oscilaciones producidas por la interferencia constructiva y destructiva. En la parte superior de este gráfico aparece insertado el ángulo de los máximos y mínimos en función del número de máximo o mínimo, de cuya regresión lineal se obtiene el espesor de la película (30 nm en el caso mostrado).

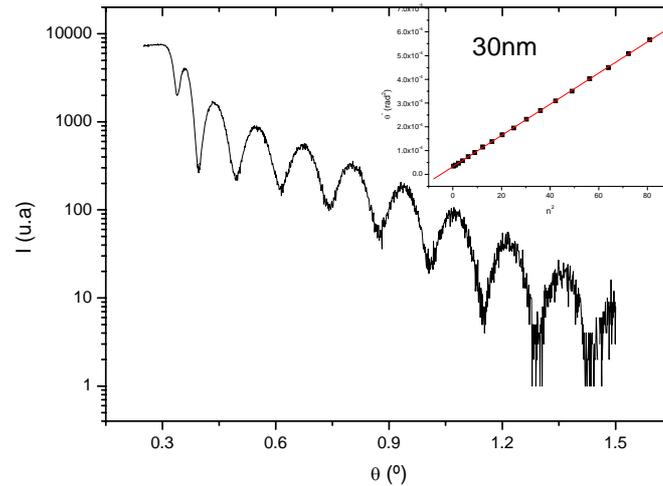


Figura 7.2: Reflectometría de rayos X de una película de STO.

La morfología superficial de las películas se estudió mediante imágenes obtenidas por AFM. En las imágenes de la Figura 7.3 se muestra la superficie de la película de 30 nm de STO a diferentes aumentos. Como puede apreciarse la superficie es muy plana, con una rugosidad RMS de 1.0 nm en la imagen de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  y 0.5 nm en la de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . También se aprecia la existencia de una serie de islas de forma circular, de un diámetro entre 100 nm y 200 nm, con una altura máxima de hasta 2 nm. Esta morfología superficial podría indicar un tipo de crecimiento 2D en islas y, en algunas de las imágenes, se observa un crecimiento en espiral indicio de la presencia de dislocaciones helicoidales.

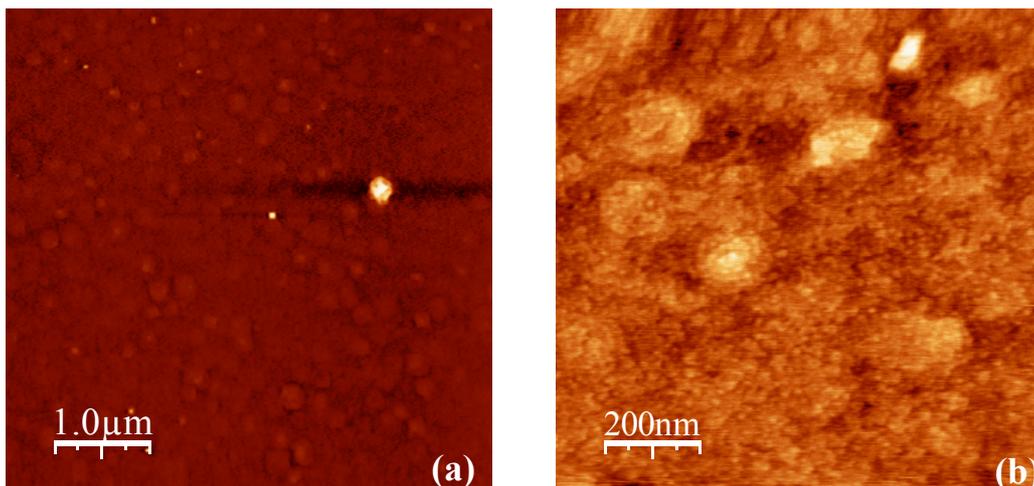


Figura 7.3: Imagen de AFM de la superficie de la muestra de 30 nm de STO sobre NGO.

## 7.2 Crecimiento y caracterización de las multicapas

Se obtuvieron multicapas mediante el depósito secuencial de SFO y STO variando el número de capas, el espesor de las mismas, el sustrato empleado, así como el material de la primera capa en la secuencia de crecimiento. Los resultados presentados a continuación corresponden a películas depositadas en condiciones estándar ( $10^{-2}$  mbar de  $O_2$  y  $750$  °C de sustrato).

### 7.2.1 Bicapas de SFO y STO

Se ha realizado un estudio previo del depósito de bicapas antes de abordar el depósito de las multicapas. Para realizar este estudio preliminar se depositaron bicapas de SFO y STO sobre NGO, comenzando la secuencia de crecimiento tanto por SFO, como se representa en el esquema de la Figura 7.4.a (correspondiente a la película B1N), como por STO, Figura 7.4.b (película B2N).

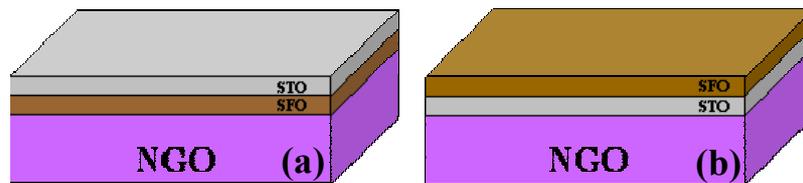


Figura 7.4: Esquema de las bicapas depositadas sobre NGO, B1N (a) y B2N(b).

El espesor total de ambas películas se obtuvo mediante reflectometría de rayos X, como puede apreciarse en la Figura 7.5, para la reflectometría de la película B2N, de  $16.4$  nm de espesor. De esta reflectometría es posible deducir que la buena calidad del crecimiento de la bicapa, que da lugar a una película uniforme y con poca rugosidad superficial.

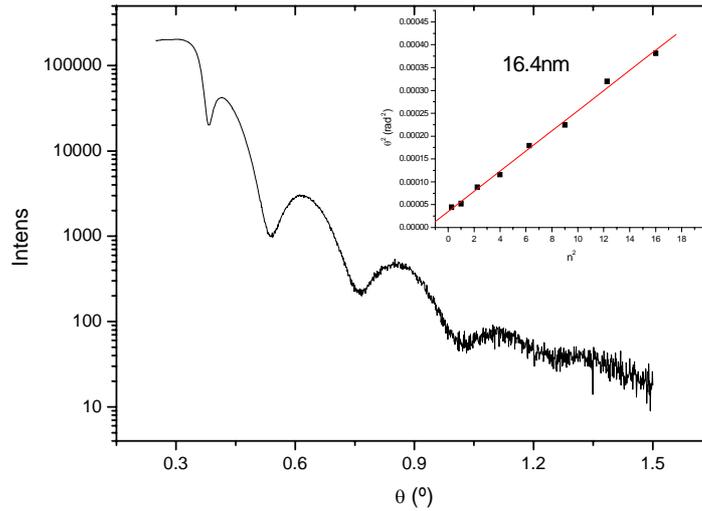


Figura 7.5: Reflectometría de la bicapa B2N.

La estructura de las películas se estudió mediante difracción de rayos X en configuración  $\theta-2\theta$ . Los diagramas de XRD de estas películas de STO no muestra picos muy intensos, debido al reducido espesor. Así, en la Figura 7.6, que representa la XRD de la muestra B2N, apenas aparecen trazas de las reflexiones  $060$ ,  $0120$ ,  $0140$  y  $0160$  del SFO. La reflexión  $0100$ , supuestamente más intensa, no se observa claramente, ya que se solapa con el pico del sustrato. Los picos del STO tampoco se observan debido bien a su posible baja intensidad, o bien a su solapamiento con las colas de los picos del sustrato.

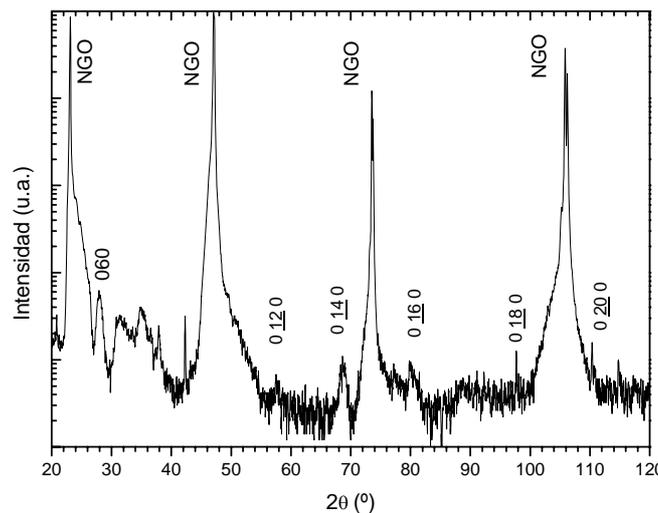


Figura 7.6: XRD de la bicapa B2N.

LA morfología superficial, analizada mediante las imágenes de AFM muestra diversas peculiaridades.

En la Figura 7.7 se muestran imágenes de AFM de la superficie de la bicapa B1N (STO/SFO/NGO). En esta película se deposita primero SFO sobre NGO y posteriormente STO. El espesor total obtenido por reflectometría para esta película (similar a la mostrada en la Figura 7.4.a) es de 12.3 nm. La superficie es plana, aunque presenta distintos precipitados en forma de agujas, siendo la rugosidad RMS de la figura de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  de 8 nm. Destacan en primer lugar los precipitados en forma de agujas, que forman ángulos de  $90^\circ$ , coincidiendo con la morfología típica de la superficie de las películas de SFO. También aparecen unos precipitados circulares, de menor altura (unos 7 nm) y que se pueden asociar a la capa de STO más superficial que, tal y como se mostró en la Figura 7.3, se asociarían a un crecimiento en islas.

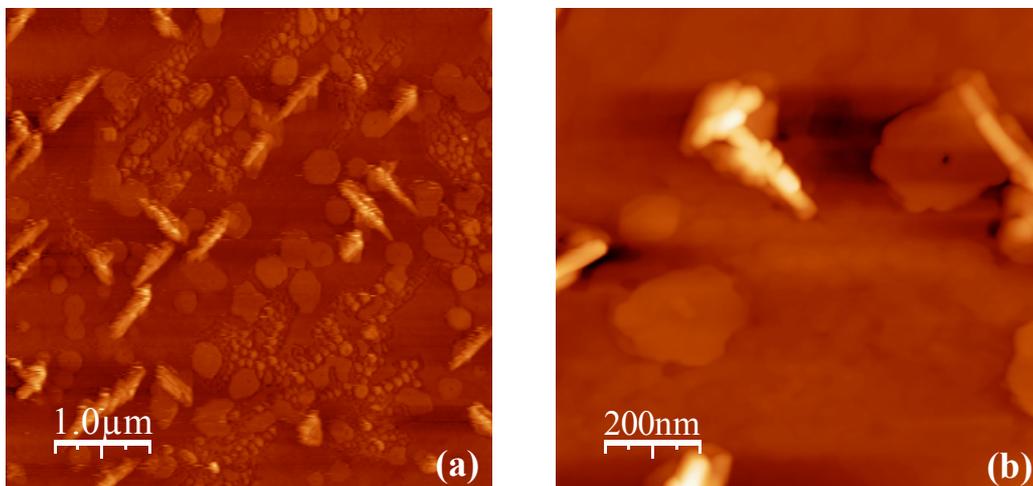


Figura 7.7: Imagen de AFM de una bicapa de (STO/SFO)/NGO.

En la Figura 7.8 aparece la imagen de AFM de la bicapa B2N (SFO/STO/NGO), que se corresponde con el esquema de la Figura 7.4.b. El STO crece sobre el sustrato (NGO) y el SFO sobre el STO depositado, con un espesor total, como ya se indicó, de 16.4 nm. Se puede apreciar que el material está constituido por una matriz plana continua de SFO, sobre el que se observan precipitados en forma de agujas con un ángulo de  $90^\circ$ . La rugosidad RSM obtenida para esta película es de 6.7 nm. En la imagen de más aumentos se pueden observar indicios de islas de crecimiento del STO, como las observadas en la Figura 7.7.

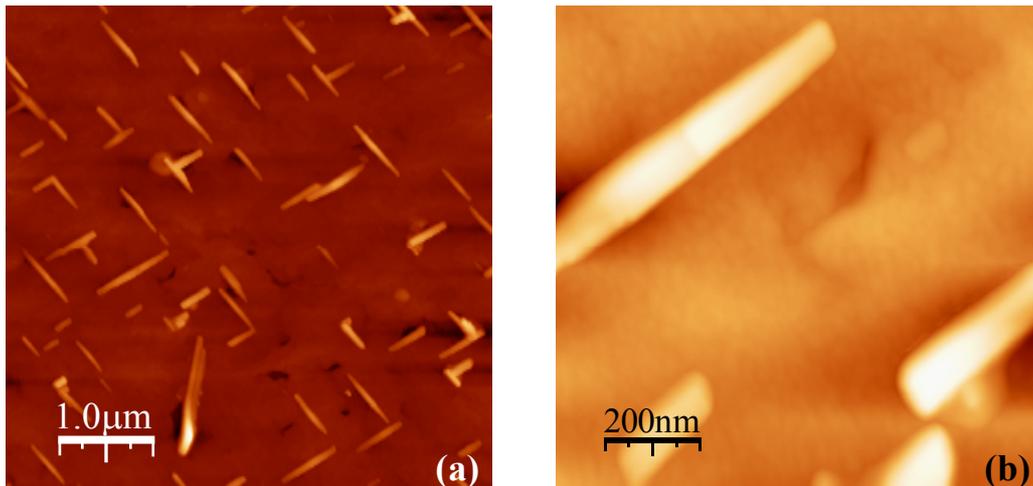


Figura 7.8 Imagen de AFM de una bicapa de de (SFO/STO)/NGO.

Las observaciones sobre las bicapas, en relación a su morfología superficial, parecerían indicar que el material SFO crece con una calidad aceptable sobre una capa previa de STO (a pesar de que dicha capa pueda presentar dominios de diferentes orientaciones). Por el contrario, el STO no parece formar películas continuas sobre SFO, a pesar de que no presenta mezcla de orientaciones. Por lo tanto, ninguna de ambas situaciones es ideal para el crecimiento de multicapas de calidad. Sin embargo, es preciso estudiar como progresa dicho crecimiento en función del depósito de capas sucesivas.

### 7.2.2 *Multicapas de SFO y STO*

Antes de realizar el estudio de multicapas más gruesas se analizó una doble bicapa que comienza por STO sobre un sustrato de NGO. Al mismo tiempo, con el incremento del material depositado, se pretenden extraer más detalles estructurales.

En la Figura 7.9 se muestra el esquema de esta doble bicapa, 2x(SFO/STO), sobre NGO.



Figura 7.9: Esquema de la doble bicapa depositada sobre NGO.

El diagrama de XRD de esta doble bicapa aparece en la Figura 7.10, donde pueden apreciarse débilmente tanto las reflexiones que provienen de la  $0k0$  del SFO como de las  $hk0$  con  $h = k$  y la 111 del STO. Nótese que no es posible observar la orientación  $h00$  del STO aunque esté presente, ya que se solapa con los picos del sustrato de NGO. Se confirma con este diagrama de difracción que, con el crecimiento de la multicapa, las capas sucesivas de STO van progresivamente aumentando la mezcla de orientaciones. Aunque no se aprecian reflexiones adicionales que no puedan atribuirse a la familia  $0k0$  del SFO, la intensidad que presentan es muy baja, por lo que resulta obvio que el crecimiento de SFO se ve igualmente afectado. Este hecho deberá tenerse en cuenta en la interpretación de los resultados de las medidas de transporte.

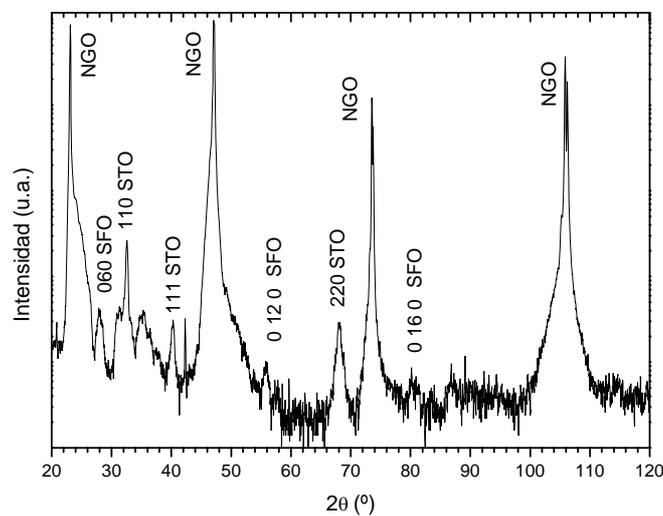


Figura 7.10: XRD de la doble bicapa (SFO/STO).

Para el estudio de las multicapas se han utilizado sustratos de NGO y STO, comenzando y finalizando el depósito siempre por la película de SFO, tal y como se indica en el esquema de la Figura 7.11. De esta manera siempre se tiene una capa más de SFO que de STO en estas multicapas. El número capas en una multicapa al que se refiere por defecto este texto corresponde al número de capas de SFO.

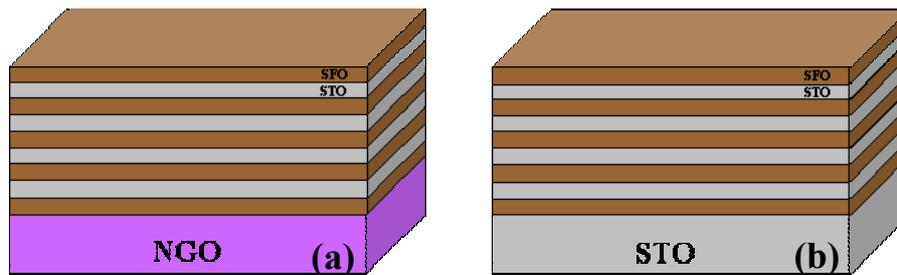


Figura 7.11: Esquema de depósito de las multicapas sobre NGO (a) y STO (b)

Aunque se han preparado multicapas variando el espesor del STO y del SFO (de 5 a 10 nm), este estudio se centra en el análisis comparativo de multicapas de idénticos espesores (10 nm de SFO y 7.5 nm de STO) depositadas sobre sustratos de NGO y STO. En la Figura 7.12 se muestra el diagrama de XRD de dos multicapas del mismo espesor (10 capas de SFO y 9 de STO) depositadas sobre ambos sustratos, que se corresponden con los esquemas de la Figura 7.11. Como se observa, para ambos sustratos se obtienen los picos de difracción correspondientes a las reflexiones  $0k0$  del SFO, pero nunca llega a poder separarse con claridad la reflexión  $00l$  de la capa de STO de la de los sustratos. Sin embargo, en las multicapas depositadas sobre NGO, aparecen las reflexiones 111 y 222 del STO, indicando que el crecimiento de las películas de STO sobre las de SFO no es epitaxial y que se obtiene una película policristalina, que influirá en el crecimiento de las posteriores películas de SFO depositadas.

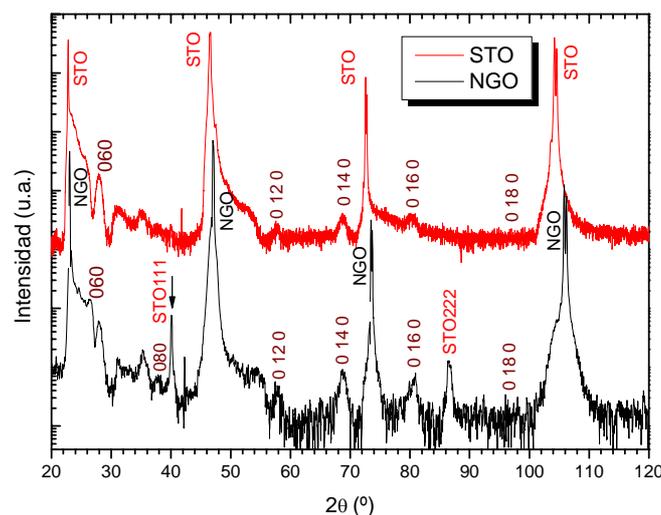


Figura 7.12: Diagrama de XRD de dos multicapas  $10 \times (6.5 \text{ nm STO} / 10 \text{ nm SFO})$  depositadas sobre STO (rojo) y NGO (negro).

De las reflexiones correspondientes a SFO es posible obtener un parámetro de red perpendicular al plano,  $b$ . En la Figura 7.13 se representa este parámetro  $b$  en función

del espesor total de SFO depositado junto con valores de los parámetros de red de las películas epitaxiales simples depositadas sobre NGO y STO. En la gráfica se aprecia cómo el parámetro de red correspondiente a las multicapas de SFO/STO es mayor que el que presentan las películas simples epitaxiales a similar espesor, obteniendo, para un espesor total de 100 nm, un parámetro  $b$  equivalente al de películas simples de 30 nm. Sin embargo, si se tiene en cuenta que cada película depositada es de unos 10 nm de espesor (señalado con una flecha en la gráfica), se observa que el parámetro de red es inferior al que presentaban las películas epitaxiales de este espesor (1.921 nm de promedio de diferentes películas). Por ejemplo, el parámetro de las multicapas con un espesor aproximado de unos 40 nm de SFO (10 nm x 4 capas) es de 1.919 nm, más parecido al de 10 nm. A partir de estos resultados es posible concluir que el estado de tensión de las multicapas se relaja a medida que el espesor total de la película aumenta, reduciéndose su parámetro de red, aunque nunca alcanza al correspondiente a las películas epitaxiales simples.

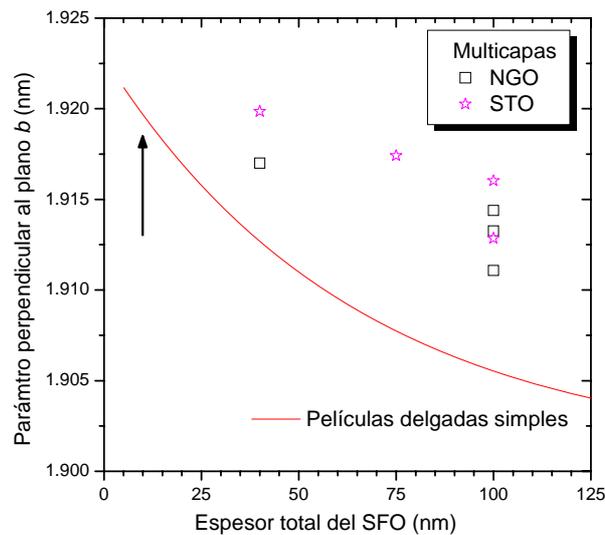


Figura 7.13: Parámetro de red perpendicular al plano en función del espesor total de la película de SFO, para multicapas y películas delgadas normales.

En la Figura 7.13 también se aprecia que los parámetros de red obtenidos en las multicapas depositadas sobre NGO son ligeramente inferiores a los obtenidos sobre STO. Esto podría ser debido a una mayor relajación de la tensión inducida por la mezcla de orientaciones observada mediante difracción de RX.

Por lo tanto, se confirma la hipótesis de que la intercalación de capas de STO permite mantener cierto grado de tensión en el material SFO, superior al que presentan las capas simples.

### 7.3 Propiedades de transporte de las multicapas

El propósito principal del estudio de las multicapas consiste en comprobar en qué medida el estado de tensión de las multicapas, observado en el apartado anterior, influencia la conductividad electrónica.

Las medidas de conductividad se realizaron mediante espectroscopia de impedancias utilizando el mismo procedimiento detallado en la sección 5.1 para las películas de SFO.

En la Figura 7.14 se muestra la dependencia de la conductancia ( $\sigma \cdot e$ , calculada de forma análoga a como se explicó en la sección 5.1) frente al recíproco de la temperatura para multicapas distintas, depositadas sobre distintos sustratos. Igualmente se incluyen los valores de la conductancia medidos directamente sobre los sustratos de NGO y STO.

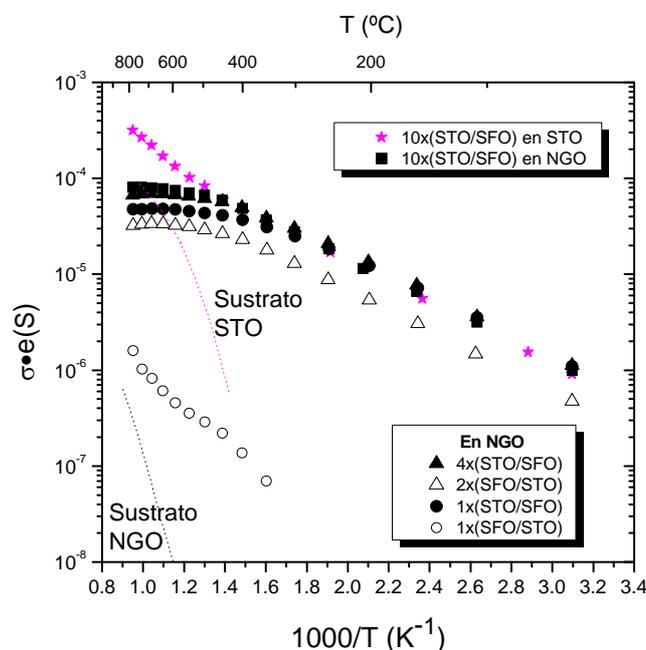


Figura 7.14: Conductancia frente al recíproco de la temperatura para distintas multicapas y los sustratos.

En la gráfica se observa que las conductancias de las distintas muestras, a bajas temperaturas, presentan los mismos valores salvo para dos muestras, ambas depositadas

sobre NGO en las que la serie de crecimiento empieza con la película de STO, en lugar de SFO. La bicapa de SFO/STO, que corresponde a los círculos huecos, presenta valores muy inferiores a los del resto de películas, por lo que es posible concluir que hay alguna anomalía en esta muestra<sup>xxiii</sup>. La otra muestra que se desvía del comportamiento general, corresponde a una doble bicapa como la anterior  $2x(\text{SFO/STO})$ . Los valores de conductancia son muy similares a los de las demás multicapas, aunque ligeramente inferiores. Esto podría deberse simplemente a que la calidad cristalina de estas películas es inferior. Ya se observó, mediante XRD, que el crecimiento de STO directamente sobre NGO no es perfectamente epitaxial, afectando al SFO posteriormente depositado sobre este STO policristalino, y siendo esperable obtener valores de la conductividad menores, más parecidos a los del material cerámico de SFO. En esta gráfica también aparece una multicapa gruesa  $10x(\text{STO/SFO})$  sobre STO, para la que se puede observar que la conductancia frente al inverso de la temperatura a altas temperaturas sigue la dependencia del sustrato de STO sobre el que ha sido depositado.

Estos valores de la conductancia, junto con los análisis estructurales expuestos en la sección anterior, hacen centrar este estudio en las multicapas depositadas empezando la secuencia con SFO. En la Figura 7.15 parece la conductividad<sup>xxiv</sup> de diversas multicapas  $n(\text{STO/SFO})$  (de  $n = 1, 4$  y  $10$  siendo  $n$  el número de capas de SFO depositadas) frente al inverso de la temperatura. En la gráfica también se muestran las conductividades de 3 películas epitaxiales, 10, 80 y 240 nm de espesor, depositadas sobre NGO. Se observa cómo, en esta ocasión, el valor de la conductividad parece

---

<sup>xxiii</sup> En la bicapa (SFO/STO)/NGO (B2N), se observa un achatamiento de los arcos en las medidas de impedancia, que se asocia a un circuito equivalente que corresponde a un RC en paralelo con un elemento constante de fase (CPE). Este CPE podría estar asociado a un cierto grado de policristalinidad o discontinuidad de la película.

<sup>xxiv</sup> Las conductividades se han calculado asumiendo que la corriente circula de manera homogénea en el espesor de la multicapa a través únicamente de las capas de SFO. Esto se cumple si las conductividades de ambos materiales, STO y SFO, no difieren demasiado de las esperadas. De este modo, la conductancia de las capas individuales de STO (nunca más de 10 nm de espesor) es despreciable frente a la de SFO en la dirección planar. Mientras que en la dirección transversal (debido a la relación de entre la superficie del contacto y el espesor de las películas) no opondrían resistencia al paso de la corriente.

depender del espesor total de la película, siendo la de menor número de capas de SFO, ( $n = 1$ ), la más conductora. Como cabría esperar, el valor de la conductividad de esta bicapa coincide perfectamente con el valor de la película epitaxial de 10 nm de espesor. La única diferencia entre ambas es que la bicapa tiene depositada encima una película de unos 7.5 nm de espesor de STO, película lo suficientemente resistiva como para no permitir que la corriente circule longitudinalmente a través del STO, pero de un espesor tan reducido como para considerar despreciable la resistencia a lo largo de la dirección transversal, y limitar la circulación de la corriente en todo el espesor de la multicapa. A medida que el número de capas de SFO aumenta, la conductividad disminuye, siguiendo un comportamiento similar a lo que ocurría con las películas epitaxiales de SFO frente al espesor. La diferencia más evidente entre las multicapas y las películas epitaxiales se produce a alta temperatura donde, como puede observarse en la gráfica, el cambio de pendiente de las películas epitaxiales es más acusado, indicando que las capas de STO de las multicapas reducen en cierta medida el intercambio de oxígeno con la atmósfera a altas temperaturas.

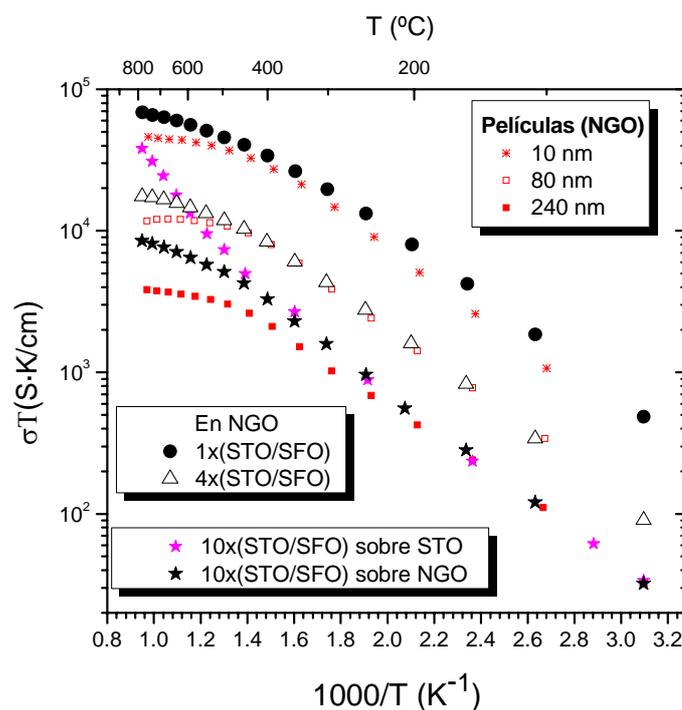


Figura 7.15:  $\sigma T$  frente  $1000/T$  de distintas multicapas sobre distintos sustratos, y de películas de distintos espesores sobre NGO.

### 7.3.1 Dependencia con el espesor total de SFO

En la Figura 7.16 se representa la conductividad de las distintas multicapas, y de tres películas epitaxiales simples, a 400 °C en función del espesor total de SFO. En todos las multicapas, la capa de SFO es de 10 nm de espesor, siendo el espesor total proporcional al número de capas de SFO. En esta gráfica se observa cómo, a medida que se aumenta el número de capas de SFO (aumentamos el espesor total) la conductividad disminuye, con independencia del sustrato sobre el que ha sido depositada (los valores para las multicapas con  $n = 10$  sobre STO y NGO, coinciden). Si se relacionan los valores de la conductividad de las multicapas con los obtenidos para películas simples, es destacable el hecho de que todos los valores se ajustan a la misma curva. Este hecho indicaría que el estado de tensión de las películas no se refleja de la misma manera en las variaciones de la conductividad de las multicapas. Este hecho podría ser debido a que el mecanismo de relajación no implica el mismo tipo de variaciones de la estructura modulada con  $\alpha$ . Desafortunadamente la calidad cristalina de las multicapas no ha permitido extraer un parámetro  $\alpha$  mediante XRD.

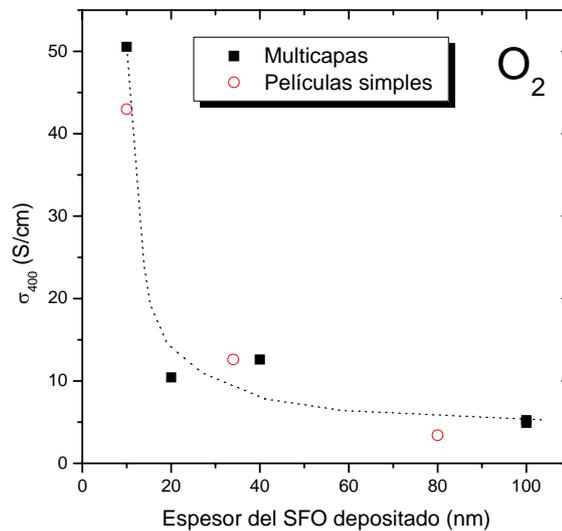


Figura 7.16: Conductividad a 400 °C en función del espesor total de SFO de distintas multicapas.

Siguiendo un análisis análogo al desarrollado en el Capítulo 5, en la Figura 7.17 se representa tanto la energía de activación como el factor pre-exponencial de las multicapas medidas en oxígeno.

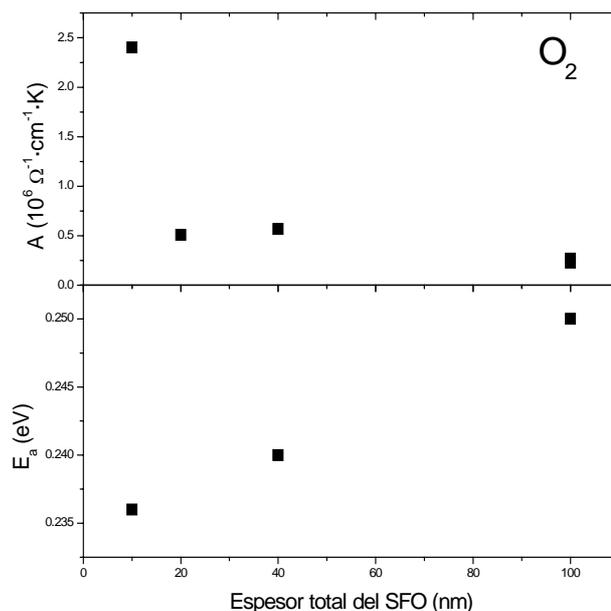


Figura 7.17:  $E_a$  y  $A$  en función del espesor total de SFO de distintas multicapas en  $\text{O}_2$ .

La energía de activación presenta valores del mismo orden que los obtenidos en películas simples en torno a 0.25 eV. Sin embargo, presenta una dependencia con el espesor inversa a la observada para las películas epitaxiales, aumentando en este caso  $E_a$  al aumentar el espesor total de SFO (es decir, al aumentar el número de capas depositadas). Prestando atención al factor pre-exponencial se observa que, igual que ocurría en las películas epitaxiales, éste disminuye al aumentar el número de películas depositadas, lo que indicaría que en este caso también la tensión de las capas produce cambios en la densidad de portadores, su movilidad y/o las interacciones con los fonones de la red.

### 7.3.2 Dependencia con la presión parcial de oxígeno

Para estudiar las variaciones de la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno, se realizaron medidas isobaras de la conductividad, con  $p\text{O}_2$  de 1 atm a  $3 \times 10^{-4}$  atm, en distintos ciclos de temperatura. En la Figura 7.18 se representa  $\sigma T$  en función del inverso de la temperatura para una multicapa con 10x(STO/SFO) sobre NGO (de 100 nm espesor total de SFO) medida a distintas  $p\text{O}_2$ . En ésta se puede observar un comportamiento de la conductividad en función de la  $p\text{O}_2$  similar al que presentaban las películas simples de SFO, con una reducción de la conductividad a medida que disminuye la  $p\text{O}_2$  (como corresponde a la conductividad tipo  $p$ ). También se

aprecia el consiguiente aumento de  $E_a$  (pendientes de las curvas) a medida que disminuye la presión.

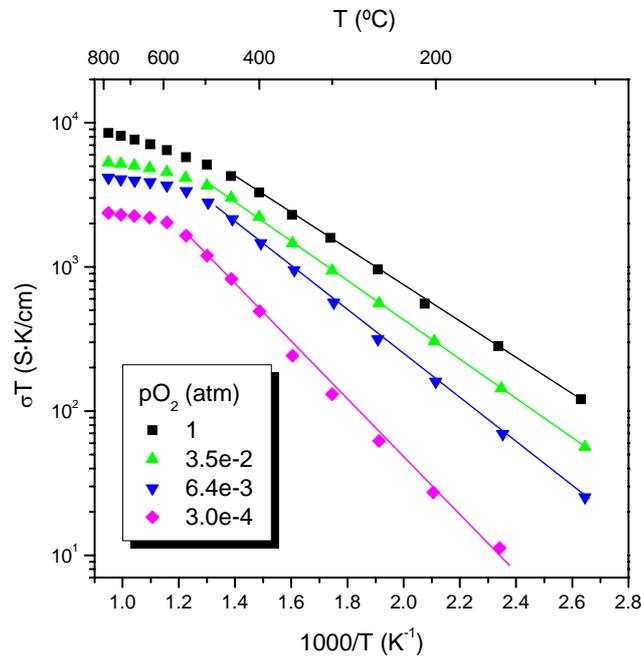


Figura 7.18:  $\sigma T$  en función de  $T$  a diferentes  $pO_2$ , de una multicapa 10x(STO/SFO) sobre NGO.

Con el fin de apreciar con detalle las variaciones de la conductividad con la  $pO_2$  en la Figura 7.19 se representa la conductividad de una multicapa 10x(STO/SFO) sobre NGO en función de la  $pO_2$  para el rango de altas temperaturas.

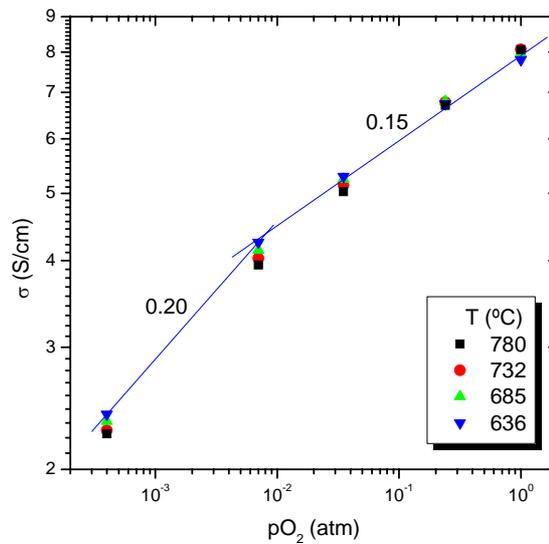


Figura 7.19:  $\sigma$  en función de la  $pO_2$  de una multicapa 10x(STO/SFO) sobre NGO.

Se observa que la dependencia está entre  $1/6$  y  $1/4$  correspondiente a la conductividad tipo  $p$ . Cabe resaltar que hay una región de  $pO_2$ , en torno a la  $pO_2$  del aire (0.23 atm), donde la dependencia de la conductividad con la temperatura es casi nula, lo que supone un hecho muy importante para la posible aplicación de estos materiales como sensores de gas.

En la Figura 7.20 aparecen representados tanto la energía de activación  $E_a$  como el factor pre-exponencial  $A$  de las multicapas medidas, a diferentes  $pO_2$ .  $E_a$  frente sigue una dependencia análoga a las películas epitaxiales de SFO, aumentando su valor en atmósferas más reductoras, aunque nunca alcanzan valores tan elevados como las películas simples a baja presión. En cuanto al factor pre-exponencial  $A$  presenta una dependencia frente a la  $pO_2$  que cambia en función del espesor. Las muestras gruesas no presentan prácticamente dependencia alguna, con valores de  $A$  mínimos, del orden de  $0.25 \cdot 10^6 \text{S}\cdot\text{K}/\text{cm}$ . Al disminuir el espesor ( $n = 4$ ) parece presentar una dependencia similar a la de las películas simples:  $A$  aumenta con la reducción de  $pO_2$ . Sin embargo, es sorprendente la dependencia de la bicapa ( $n = 1$ ) con  $A$  creciente al aumentar la  $pO_2$ . Este comportamiento contrasta con el observado en películas simples del mismo espesor, y únicamente puede relacionarse con la presencia de la capa de STO.

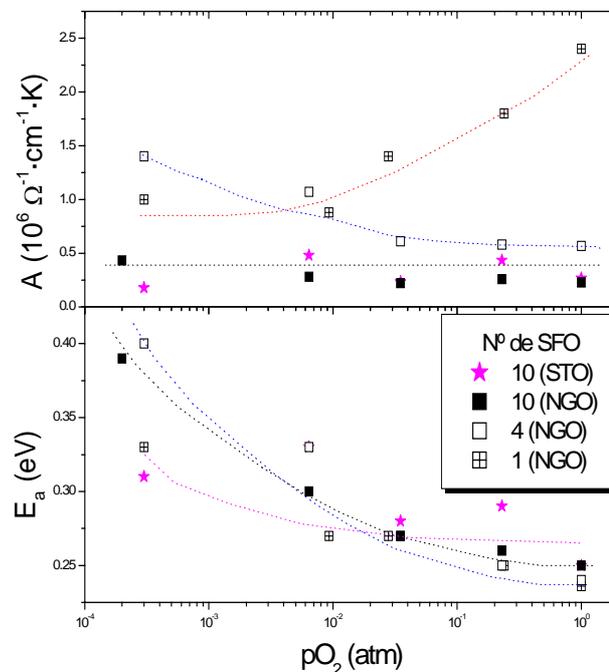


Figura 7.20:  $E_a$  y  $A$  en función de de la  $pO_2$  de multicapas sobre STO y NGO.

Analizadas las dependencias en función de la  $pO_2$  es posible representar  $A$  en función de  $E_a$  de todas estas medidas, tal y como se muestra en la Figura 7.21. En este caso no se observa una dependencia global tan definida como en el caso de las películas epitaxiales, que seguían la misma ley de compensación de Meyer-Neldel.

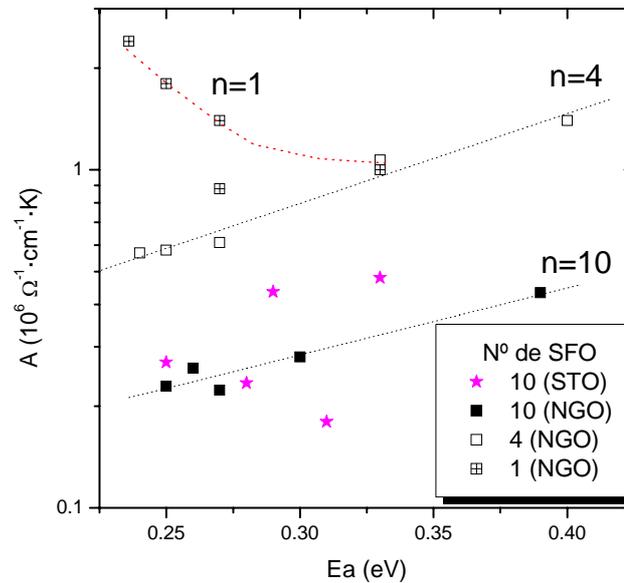


Figura 7.21: Factor pre-exponencial en función de la energía de activación de distintas muestras depositadas sobre distintos sustratos y medidas en distintas  $pO_2$ .

Para las multicapas con  $n = 4$  y  $10$  parece cumplirse la ley de compensación (dependencia lineal de  $\log A$  frente a  $E_a$ ), con un mismo valor de la temperatura isocinética,  $T_0 = 2200 \pm 300$  K, aunque con valores de  $\sigma_0$  diferentes ( $\sigma_0 = 50$  S/cm para  $n = 4$  y  $\sigma_0 = 30$  S/cm para  $n = 10$ ). Por el contrario, para  $n = 1$  no se sigue la ley de compensación, disminuyendo el valor de  $A$  frente a las variaciones de  $E_a$ . Esta observación supone una clara indicación del efecto que puede causar la presencia de una capa simple de STO sobre el material SFO.

Es posible concluir que, en general, existe un efecto notable de la presencia de las interfases de STO en las características del transporte electrónico. Es difícil discernir si la proximidad de STO altera el equilibrio de defectos en SFO o modifica su propia estructura modulada. Para profundizar en este fenómeno sería necesario realizar un estudio sistemático de la influencia del uso de espesores diferentes de las capas individuales de SFO, así como de la propia naturaleza del material de barrera. Por otro

lado, también sería interesante la preparación multicapas perfectas, que den lugar a las superredes.

## 7.4 Resumen

Se han depositado multicapas de  $n \times$  (STO/SFO) sobre sustratos de STO y NGO. La calidad de las multicapas se ve afectada por las dificultades en el crecimiento del material STO sobre SFO, lo que induce un deterioro del crecimiento epitaxial con el espesor. A pesar de ello, los parámetros de red medidos muestran un estado de tensión intermedio entre el correspondiente al obtenido para películas simples de espesores entre el de cada capa individual de SFO (10 nm) y el de su espesor de SFO total. Sin embargo, los valores de la conductividad de las multicapas no parecen mantener una relación directa con el estado de tensión como la obtenida para las películas epitaxiales simples. Estas diferencias podrían ser debidas al tipo de mecanismo de relajación de la tensión, que posiblemente no implique las mismas variaciones de la estructura modulada.

Por otro lado se ha observado que, si bien los valores de  $A$  y  $E_a$  a 1 atm de  $O_2$  no difieren de modo sustancial respecto de los correspondientes a las películas simples de los mismos espesores totales de SFO, las variaciones frente a cambios de la  $pO_2$  son notablemente diferentes, siguiendo leyes de compensación dispares dependiendo del número de capas.

Este estudio pone de manifiesto la complejidad de las interacciones entre ambos materiales SFO y STO en sus interfaces, que afectan de modo importante a los mecanismos de transporte electrónico.



## Conclusiones generales

En esta memoria se presenta un estudio del depósito (mediante la técnica de PLD) de películas epitaxiales del material  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  (SFO), con orientación  $b$ , así como su caracterización, tanto estructural como de sus propiedades de transporte electrónico a alta temperatura. A continuación se resumen las conclusiones generales extraídas de este trabajo, y que se pueden agrupar en tres apartados: aquellas relacionadas con la preparación de las películas, su microestructura, y las repercusiones de éstas en las propiedades de transporte.

- Preparación de las películas:
  - Sobre todos los sustratos las películas presentan un **crecimiento epitaxial**, con una orientación de su eje  $b$  perpendicular al plano de la película. Se obtienen películas con alto grado de orientación sobre STO y NGO (con curvas *rocking* de FWHM de unos  $0.3^\circ$ ) mientras que es inferior sobre LAO ( $1.3^\circ$  de FWHM para las curvas *rocking*).
  - La estructura cristalina de las películas de menor espesor está deformada debido a la **tensión compresiva** que ejerce el sustrato. Por este motivo presentan un parámetro de red en el plano menor al del material masivo, mientras que el parámetro de red perpendicular al plano se deforma en sentido opuesto (es mayor al de la cerámica) como respuesta elástica del material. A medida que el espesor aumenta se observa una **relajación de la tensión** en las películas, de modo que el parámetro en el plano aumenta, a la vez que el parámetro de red perpendicular al plano disminuye (tendiendo hacia los valores del material masivo).
  - La **estructura de equilibrio** hacia la que tienden las películas más gruesas parece depender del sustrato utilizado. Las películas depositadas sobre LAO son, posiblemente, las que comienzan a relajarse a espesores inferiores, mostrando

siempre un grado de relajación mayor que las depositadas sobre otros sustratos con independencia del espesor. Por este motivo se obtienen películas con distinto grado de tensión a distintos espesores en función del sustrato sobre el que se depositan.

- Se han estudiado también los parámetros de red de películas sometidas a diferentes tratamientos térmicos a diferentes  $pO_2$ : los tratamientos de reducción en las películas implican una pequeña disminución del parámetro  $a$  y un aumento de  $b$ , resultados que concuerdan con lo que ocurre en las muestras cerámicas, aunque con valores mucho menores. Este hecho indicaría que la **epitaxia induce un alto grado de estabilidad** en las películas.
- Microestructura de las películas:
  - Las imágenes obtenidas mediante HREM confirman el **crecimiento epitaxial** de todas las películas. Estas muestran defectos estructurales típicos de las películas delgadas (como dislocaciones y paredes entre dominios de antifase), y permiten observar la formación de una **interfase** identificada como una perovskita  $SrFeO_{3-\delta}$  en las películas depositadas sobre STO y NGO (de no más de 4 nm sobre STO y de hasta 10 nm sobre NGO).
  - La presencia de dislocaciones en la interfase de  $SrFeO_3$  permitiría relajar parte de la tensión acumulada durante el crecimiento epitaxial de estas películas. Por otro lado, en las películas depositadas sobre LAO, que no presentan ninguna interfase, se observa gran densidad de **dislocaciones** en la interfase entre el sustrato y la película, que relajan la tensión. Estas observaciones tendrán unas importantes repercusiones en las propiedades de transporte.
  - Mediante difracción de electrones es posible observar la presencia de una **superestructura modulada inconmensurada a lo largo de la dirección  $a$  del material**. Esta superestructura varía ligeramente dependiendo de las características de crecimiento de las películas (espesor y sustrato). La modulación se puede describir a partir de un modelo que parte de una estructura “ideal”  $Sr_4Fe_6O_{12}$ . Las diferentes fases con una composición de oxígeno mayor se pueden entender insertando filas adicionales de oxígenos en la doble capa de  $Fe_2O_2$  con una periodicidad cada  $n$  bloques perovskita. De este modo el contenido de oxígeno de la doble capa de óxido de hierro puede calcularse como

- $\text{Fe}_2\text{O}_{2+2/n}$ , que da lugar a la fase  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+4/n\pm\delta}$ , estando  $n$  relacionada con el **parámetro de modulación  $\alpha = 2/n$** .
- Las **variaciones de la modulación dependen de la deformación** de las películas (que depende tanto del espesor como del sustrato sobre el que han sido depositadas). La variación del contenido de oxígeno en la estructura, a través de la modulación a lo largo de  $a$ , interviene como **mecanismo de relajación** de la tensión, ya que cuanto más deformada está la capa, debido a las tensiones inducidas por el sustrato, menor es el parámetro  $\alpha$  (y por tanto presentan un menor contenido de oxígeno).
  - Mediante XRD utilizando radiación sincrotrón se encontraron discrepancias sustanciales con el modelo estructural propuesto mediante observaciones de HREM. Así, aunque la estructura real para las películas no debe diferir demasiado del propuesto, este modelo no explica satisfactoriamente todos los diagramas de difracción obtenidos para los distintos planos a lo largo de la dirección perpendicular al plano del SFO.
  - Transporte electrónico a alta temperatura de estas películas de SFO:
    - De la dependencia de la conductividad frente a la temperatura se ha podido comprobar que el transporte electrónico en las películas se produce a través de un mecanismo de conducción por **salto de pequeños polarones**, caracterizado por **la activación térmica de su movilidad con energía  $E_a$** , y un factor pre-exponencial  $A$ . A partir de una cierta temperatura, las películas comienzan a intercambiar oxígeno con la atmósfera, reduciéndose así la densidad de portadores. Esta **pérdida de portadores se ajusta a una dependencia lineal con la temperatura**, independiente del espesor de las películas, pero que aumenta al disminuir la  $p\text{O}_2$ .
    - Parece existir una **dependencia de las propiedades de transporte con las características estructurales ocasionadas por el estado de tensión epitaxial**. Las películas con mayor deformación inducida por el sustrato (las más delgadas, salvo en el caso del LAO donde las películas crecen más relajadas) son las que presentan mayor conductividad electrónica.
    - Este **aumento de la conductividad con la tensión** también podría ser debido a que la corriente no discurriera de manera uniforme por todo el espesor de las

películas, sino por un pequeño espesor de conductividad más elevada. Sin embargo se ha demostrado que:

- **No existe conductividad superficial:** puesto que en las películas depositadas sobre LAO no hay variaciones apreciables de la conductividad con el espesor.
  - **No hay influencia de la interfase de perovskita  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ :** en el estudio de películas epitaxiales de  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  se han obtenido valores de las energías de activación y del factor exponencial que difieren de los de las películas de SFO lo suficiente como para diferenciar ambos materiales. Del mismo modo las variaciones de estos parámetros con la  $p\text{O}_2$  son aun superiores, y no dejan lugar a dudas a la hora de identificar el material mediante estas dependencias.
- 
- o En medidas de la conductividad a distintas  $p\text{O}_2$  se ha observado un claro **incremento de  $A$  y  $E_a$  con la disminución del contenido de oxígeno  $\delta$**  en las películas. El aumento de  $E_a$  indicaría que la reducción del contenido de oxígeno en el material induce una mayor localización de los portadores, incrementándose la barrera energética que debe superar en su difusión, y reduciendo así su movilidad.
  - o Los pequeños cambios que se observan en  $A$  y  $E_a$  con el espesor de las películas, en medidas a 1 atm de  $\text{O}_2$ , se pueden relacionar con las **ligeras variaciones en el contenido de oxígeno en función del espesor** de las películas.
  - o Las películas más delgadas depositadas sobre NGO, con una mayor deformación inducida por el sustrato, presentan un incremento sustancial de su conductividad electrónica, que es debido a una inferior variación de  $E_a$  con el espesor. Este hecho se ha relacionado directamente con la variación en **el parámetro  $\alpha$  de su estructura modulada, que altera el mecanismo de transporte de carga.**
  - o Las medidas a distintas  $p\text{O}_2$  también permitieron observar cambios en la estructura de defectos del material, pasando de mayoría de portadores tipo  $p$  a altas  $p\text{O}_2$  a mayoría de portadores tipo  $n$  a bajas  $p\text{O}_2$ . De estas medidas **no se han podido obtener evidencias de conductividad iónica.**
  - o Se ha demostrado, gracias al crecimiento epitaxial de las películas, la existencia de una importante **anisotropía en las propiedades de transporte** de este material. La conductividad en la dirección del plano de las películas es

aproximadamente entre 2 y 3 órdenes de magnitud superior a la conductividad en la dirección perpendicular al plano.

- En **multicapas de SFO/STO** no se consiguieron mantener los elevados valores de la conductividad observados en películas de SFO tensionadas. Sí se observaron variaciones importantes en las relaciones entre  $A$  y  $E_a$ , que demuestran que existe una **gran complejidad en los fenómenos de transporte producto de la interacción entre STO y SFO**.



## Referencias bibliográficas

- [1] D.L. Smith, "Thin-film deposition: principles and practice" *McGraw-Hill* (1995).
- [2] L. Royer, *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, **51** (1928) 7.
- [3] M. Ohring, "The Material Science of Thin Films", *Academic Press* (1992).
- [4] H.M. Smith and A.F. Turner, "Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser". *Applied Optics*, **4** (1965) 147.
- [5] L. Lynds, B.R. Weinberger, G.G. Peterson, H.A. Krasinski "Superconducting thin-films of Y-Ba-Cu-O produced by neodymium-yttrium aluminum garnet laser ablation". *Applied Physics Letters* **52** (1988) 320.
- [6] Y. Zhang, H. Gu, S. Iijima, "Single-wall carbon nanotubes synthesized by laser ablation in a nitrogen atmosphere". *Applied Physics Letters* **73** (1998) 3827.
- [7] T.J. Goodwin, V.J. Leppert, S.H. Risbud, I.M. Kennedy, H.W.H Lee "Synthesis of gallium nitride quantum dots through reactive laser ablation". *Applied Physics Letters* **70** (1997) 3122.
- [8] T. Fujii, H. Shima, N. Matsumoto, F. Kannari, "Electrical and optical characteristics of organic thin films fabricated by laser ablation". *Applied Surface Science* **96** (1996) 625.
- [9] B. Chrisey and G.K. Hubler "Pulsed Laser Deposition of Thin Films" *J. Jhon Wiley & Sons* (1994).
- [10] M.G. Norton and C.B. Carter, "On the optimization of the laser ablation process for the deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films", *Physica C* **172** (1990) 47.
- [11] P.J. von Gellings "The *CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*", Book News, Inc., Portland (1999)

- [12] Wei. Gao y Nigel M. Sammes “*An introduction to Electronic and Ionic Materials*”, World Scientific Publishing (1999).
- [13] S.J. Skinner, “Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes”. *International Journal of Inorganic Material* **3** (2001) 113.
- [14] S.P. Simner, J.F. Bonnet, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, J.P. Shelton, V.L. Sprenkle, J.W. Stevenson, “Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes”. *Journal of Power Sources* **113** (2003) 1.
- [15] K. Yasumoto, Y. Inagaki, M. Shiono, M. Dokiya, “An (La,Sr)(Co,Cu)O<sub>3-δ</sub> cathode for reduced temperature SOFCs”. *Solid State Ionics* **148** (2002) 545.
- [16] H. Yu, K. Fung, *Electrochemical Society Proceedings* **07** (2003) 591.
- [17] H. Orui, K. Watanabe, M. Arakawa, *Electrochemical Society Proceedings* **07** (2003) 571.
- [18] V.V. Kharton, A.P. Viskup, A.V. Kovalevsky, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques, “Ionic transport in oxygen-hyperstoichiometric phases with K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure”. *Solid State Ionics* **143** (2001) 337.
- [19] E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, F. Mauvy, J.-C. Grenier and Ph. Stevens, “Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric Ln<sub>2-x</sub>NiO<sub>4+δ</sub> oxides”. *Solid State Ionics* **176** (2005) 2717.
- [20] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando, “Transport and magnetic properties of GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> single crystals: A cobalt oxide with square-lattice CoO<sub>2</sub> planes over a wide range of electron and hole doping” *Physical Review B* **71** (2005) 134414.
- [21] S. Streule, A. Podlesnyak, D. Sheptyakov, E. Pomjakushina, M. Stingaciu, K. Conder, M. Medarde, M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, J. Mesot, “High-temperature order-disorder transition and polaronic conductivity in PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.48</sub>”. *Physical Review B* **73** (2006) 094203.
- [22] B. Ma, J.H. Park, C. U. Segre, U. Balachandran, “Electronic/Ionic Conductivity and Oxygen Diffusion Coefficient of the Sr-Fe-Co-O System”. *Material Research Society Symposium Proceedings*. **393** (1995) 49.

- [23] B. Ma, U. Balachandran, J.H. Park, C. U. Segre, "Determination of chemical diffusion coefficient of  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$  by the conductivity relaxation method". *Solid State Ionics* **83** (1996) 65.
- [24] B. Ma, U. Balachandran, J.H. Park, "Electrical transport properties and defect structure of  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ ". *Journal of the Electrochemical Society* **143** (1996) 1736.
- [25] B. Ma, U. Balachandran, J.H. Park, "Structure and property relationships in mixed-conducting  $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_6\text{O}_{13\pm\delta}$  materials". *Journal of Solid State Chemistry* **141** (1998) 576.
- [26] S. Guggilla, A. Manthiram, "Crystal chemical characterization of the mixed conductor  $\text{Sr}(\text{Fe}, \text{Co})_{1.5}\text{O}_y$  exhibiting unusually high oxygen permeability". *Journal of the Electrochemical Society* **144** (1997) L120.
- [27] H. Fjellvag, B.C. Hauback, R. Bredesen, "Crystal structure of the mixed conductor  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{O}_{13}$ ". *Journal of Materials Chemistry* **7** (1997) 2415.
- [28] S. Kim, Y.L. Yang, R. Christoffersen, A.J. Jacobson, "Determination of oxygen permeation kinetics in a ceramic membrane based on the composition  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_{3.25-\delta}$ ". *Solid State Ionics* **109** (1998) 187.
- [29] J.P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Mächler, J.W. Seo, G. van Tendeloo, "Doubling the critical temperature of  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  using epitaxial strain". *Nature* **394** (1998) 453.
- [30] S. Razavi, G. Gross, H.U. Habermeier, O. I. Lebedev, S. Amelinckx, G. van Tendeloo and A. Vigliante, "Epitaxial strain induced metal insulator transition in  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  thin films". *Applied Physics Letters* **76** (2000) 155.
- [31] S. Hyun and K. Char, "Effects of strain on the dielectric properties of tunable dielectric  $\text{SrTiO}_3$  thin films". *Applied Physics Letters* **79** (2001) 254
- [32] T.J. Shankland, J. Peyronneau, J.P. Poirier (1993), "Electrical conductivity of the Earth's lower mantle". *Nature* **366**: (1993) 453.
- [33] A.L. Shluger and A.M. Stoneham, "Small polarons in real crystals: concepts and problems" *Journal of Physics: Condensed Matter* **5** (1993) 3049.

- [34] N. Itoh and A.M. Stoneham, "Materials Modification by Electronic Excitation" Cambridge University Press (2001), capítulos 1, "Concepts: Excitation, polarones and electronic structure" y 3 "Electron-lattice coupling and its consequences".
- [35] J. Singleton "Band Theory and Electronic Properties of Solids", *Oxford Master series in condensed matter physics* (2001) Oxford University Press, New York.
- [36] D. Emin, "Transport properties of small polarons". *Journal of Solid State Chemistry* **12** (1975) 246.
- [37] T. Holstein, "Studies of Small-Polaron Motion, Part I: the molecular crystal model" *Annals of Physics-New York* **8** (1959) 325.
- [38] T. Holstein, "Studies of Small-Polaron Motion, Part II: the small polaron" *Annals of Physics -New York* **8** (1959) 343.
- [39] L. Friedman and T. Holstein, "Studies of Small-Polaron Motion, Part III: the hall mobility of the small polaron" *Annals of Physics -New York* **8** (1959) 343.
- [40] D. Emin, T. Holstein, "Studies of Small-Polaron Motion, Part IV. Adiabatic Theory of Hall Effect". *Annals of Physics -New York* **53** (1969) 439.
- [41] I.G. Austin and N.F. Mott, "Polarons in crystalline and non-crystalline solids", *Adv Phys* **18** (1969) 41.
- [42] H. Böttger and V.V. Bryskin "Hopping conduction in solids" VCH, Weinheim, Germany (1985).
- [43] H.L. Tuller, "Defects and transport: implications for solid oxides electrolytes and mixed conductors" H.L. Tuller, J. Schoonman and I. Riess (eds.): "Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications" NATO Advanced Study Institute Series, Kluwer Academic Publishers Series (2000) 57.
- [44] G.M. Choi, H.L. Tuller and D. Goldschmidt "Electronic-transport behaviour in single crystalline  $\text{Ba}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{TiO}_3$ ", *Physical Review B*, **34** (1986) 6972.
- [45] C.A.J. Fisher and M. S. Islam "Mixed ionic/electronic conductors  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  and  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ : atomic-scale studies of defects and ion migration". *Journal of Materials Chemistry* **15** (2005) 3200.

- [46] F. Kanamaru, M. Shimada, M. Koizumi, "Crystallographic properties of and Mössbauer effect in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ ". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **33** (1972) 1169.
- [47] A. Yoshiasa, K. Ueno, F. Kanamaru, H. Horiuchi, "Structure of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  a new perovskite-derivative in the Sr-Fe-O system". *Material Research Bulletin* **21** (1986) 175.
- [48] M. Ohkawa, S. Fujita, S. Takeno, A. Nakatsuka, A. Yoshiasa, M. Uchida, K. Ohsumi, "The structural study of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  using a Weissenberg technique and synchrotron radiaton". *Z. Kristallogr.* **212** (1997) 848.
- [49] B. Ma, U. Balachandran, J.P. Hodges, J.D. Jorgensen, D.J. Miller, J.W. Richardson Jr, "Synthesis, conductivity and oxygen diffusivity of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_3\text{O}_x$ ". *Materials Letters*, **35** (1998) 303.
- [50] M.V. Patrakeev, E.B. Mitberg, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, "Electrical characterization of the intergrowth ferrite  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$ ". *Solid State Ionics*, **139** (2001) 325.
- [51] M.Y. Avdeev, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton, J.R. Frade, "Oxygen vacancy formation and ionic transport in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$ ". *Journal of Solid State Electrochemistry* **6** (2002) 217-224.
- [52] O. Pérez , B. Mellenne, R. Retoux, B. Raveau, M. Hervieu, "A new light on the iron coordination in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  Super space formalism and structural mechanism". *Solid State Sciences* **8** (2006) 431.
- [53] J.C. Waerenborgh, M. Avdeev, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton, J.R. Frade, "Redox behaviour of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  by Mössbauer spectroscopy and neutron diffraction". *Materials Letters* **7** (2003) 3245
- [54] A. Fossdal, L.T. Sagdahl, M-A. Einarsrud, K. Wiik, T. Grande, P.H. Larsen, F.W. Poulsen, "Phase equilibria and microstructure in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13}$   $0\leq x\leq 4$  mixed conductors". *Solid State Ionics* **143** (2001) 367.
- [55] A. Fossdal tesis doctoral "Phase relations, thermal and mechanical properties of  $\text{LaFeO}_3$ -based ceramics, Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Technology, Trondheim, Norway. 107 (2003), capítulo II.

- [56] R. Bredesen, T. Norby, "On phase relations, transport properties and defect structure in mixed conducting  $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_z$ ". *Solid State Ionics* **129** (2000) 285.
- [57] R. Bredesen, T. Norby, A. Bardal, V. Lynum, "Phase relations, chemical diffusion and electrical conductivity in pure and doped  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  mixed conductor materials". *Solid State Ionics* **135** (2000) 687.
- [58] A. Manthiram, F. Prado, T. Armstrong, "Oxygen separation membranes based on intergrowth structures". *Solid State Ionics* **152-153** (2002) 647.
- [59] T. Armstrong, S. Guggilla, A. Manthiram, "Oxygen permeation studies of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13}$ ". *Material Research Bulletin* **34** (1999) 837.
- [60] T. Tsuchida, T. Kan, "TG-DTA study of mixed conductor  $\text{Sr}_4(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_6\text{O}_{13\pm\delta}$  in air and argon". *Journal of the European Ceramic Societ*, **21** (2001) 555.
- [61] T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, S. Kawasaki, T. Kamiyama and F. Izumi "Metal-semiconductor transition, charge disproportionation, and low-temperature structure of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  synthesized under high-oxygen pressure" *Solid State Science* **2** (1990) 673
- [62] J.P. Hodges, S. Short, J.D. Jorgensen, X. Xiong, B. Dabrowski, S.M. Mini, C.W. Kimball "Evolution of oxygen-vacancy ordered crystal structures in the perovskite series  $\text{Sr}_n\text{Fe}_n\text{O}_{3n-1}$  ( $n = 2, 4, 8$  and infinity), and the relationship to electronic and magnetic properties" *Journal of Solid State Chemistry* **151** (2000) 190.
- [63] M. Schmidt, S.J. Campbell, "Crystal and magnetic structures of  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  at elevated temperature". *Journal of Solid State Chemistry* **156** (1999) 292.
- [64] F.W. Poulsen, G. Lauvstad and R. Tunold "Conductivity and Seebeck measurements on strontium ferrates". *Solid State Ionics* **72** (1994) 47.
- [65] Y. Teraoka, HM Zhang, S. Furukawa and N. Yamazoe "Oxygen permeation through perovskite-type oxides". *Chemistry Letters* **11** (1985) 1743.
- [66] V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, E.B. Mitberg and K.R. Poeppelmeier "Electrical Properties of the Ferrite  $\text{SrFeO}_y$  at High Temperatures". *Journal of Solid State Chemistry* **158** (2000) 320.

- [67] A. Rothschild, W. Menesklou, H.L. Tuller, E. Ivers-Tiffée “Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of  $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$  solid solutions”. *Chemistry of Materials* **18** (2006) 3651.
- [68] L. Talavera y M. Farias, “El vacío y sus aplicaciones”, *Fondo de cultura económica*, México (1995)
- [69] J.M. Albella, Curso de postgrado “Preparación y Caracterización de Láminas delgadas”, ICMC-CSIC (2002)
- [70] R. Macdonald, “Impedance Spectroscopy”, *J. John Wiley & Sons*, (1987).
- [71] M.E. Koleva, S. Zotova, P.A. Atanasov, R.I. Tomov, C. Ristoscu, V. Nelea, C. Chiritescu, E. Gyorgy, C. Chica, I.N. Mihailescu, “Sr-ferrite thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition”. *Applied Surface Science* **168** (2000) 108.
- [72] J.A. Pardo, J. Santiso, C. Solís, G. Garcia, and A. Figueras (2003): “Pulsed laser deposition of MIEC  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  epitaxial thin films”. N. Orlovskaya and N. Browning (eds.): “Mixed Ionic Electronic Conducting (MIEC) Perovskites for Advanced Energy Systems”. NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers B.V. Book Series: Nato Science Series: Mathematics, Physics and Chemistry **173** (2003) 265.
- [73] J.A Pardo, J. Santiso, C. Solís, G. Garcia, A. Figueras, M. D. Rosell, G. van Tendeloo, “Epitaxial  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  films obtained by pulsed laser deposition”. *Journal of Crystal Growth* **262** (2004) 334.
- [74] O. Pérez , B. Mellenne, R. Retoux, B. Raveau, M. Hervieu, “A new light on the iron coordination in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  Super space formalism and structural mechanism”. *Solid State Sciences* **8** (2006) 431.
- [75] T.C.T. Ting and T. Chen “Poisson’s ratio for anisotropic elastic materials can have no bounds”. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics* **58** (2005) 73.
- [76] B.F. Usher, D. Zhou, S.C. Goh, “Poisson’s ratio of GaAs” IEEE (1999)
- [77] M.Y. Avdeev, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton, J.R. Frade, “Oxygen vacancy formation and ionic transport in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$ ”. *Journal of Solid State Electrochemistry* **6** (2002) 217-224.

- [78] M.D. Rossell Abrodos, Tesis Doctoral “Structure and local structure of perovskite based materials”, capítulo 3 “Oxygen ordering in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+\delta}$  compounds”. Universiteit Antwerpen, promotor Prof. Dr. G. Van Tendeloo, Antwerpen (2006)
- [79] J. Santiso, J.A. Pardo, C. Solís, G. Garcia, A. Figueras, M.D. Rossell, G. Van Tendeloo, “Strain relaxation and oxygen superstructure modulation in epitaxial  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  films”. *Applied Physics Letters* **86**, (2005) 132105.
- [80] M.D. Rossell, A.M. Abakumov, G. Van Tendeloo, J.A. Pardo and J. Santiso, “Structure and Microstructure of Epitaxial  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  Films on  $\text{SrTiO}_3$ ”. *Chemistry Materials* **16** (2004) 2578.
- [81] M.D. Rossell, A.M. Abakumov, G. Van Tendeloo, M.V. Lomakov, S.Y. Istomin and E.V. Antipov “Transmission electron microscopic study of the defect structure in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+\delta}$  compounds with variable oxygen content”. *Chemistry Materials* **17** (2005) 4717.
- [82] K. Kimura, M. Ohgaki, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo “Study of the bipyramidal site in magnetoplumbite-like compounds  $\text{SrM}_{12}\text{O}_{19}$  (M = Al, Fe, Ga)”. *Journal of Solid State Chemistry* **87** (1990) 186.
- [83] B. Mellenne, R. Retoux, C. Lepoittevin, M. Heirvieu, B. Raveau “Oxygen nonstoichiometry in  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$ : The derivatives  $[\text{Sr}_8\text{Fe}_{12}\text{O}_{26}]_n[\text{Sr}_2\text{Fe}_3\text{O}_6]_n$ ”. *Chemistry of Materials* **16** (2004) 5006.
- [84] Y. Sun, X. Xu and Y. Zhang “Variable-range hopping of small polarons in mixed-valence manganites”. *Journal of Physics: Condensed Matter* **12** (2000) 10475.
- [85] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carneim, L.R. Pederson, and W.J. Weber “Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (M=Sr, Ba, Ca)” *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2722.
- [86] S. Kim, Y.L. Yang, R. Christoffersen, A.J. Jacobson “Oxygen permeation, electrical conductivity and stability of the perovskite oxide  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_{3-x}$ ”. *Solid State Ionics* **104** (1997) 57.

- [87] J.A. Pardo, J. Santiso, C. Solís, G. Garcia, A. Figueras and M.D. Rossell "Thickness-dependent transport properties of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  epitaxial thin films" *Solid State Ionics*, **177** (2006) 423.
- [88] M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, V.V. Kharton, "Ion-electron transport in strontium ferrites: relationships with structural features and stability". *Solid State Sciences* **6** (2004) 907.
- [89] A. Bürgermeister, A. Benisek, W. Sitte, "Electrochemical device for the precise adjustment of oxygen partial pressures in a gas stream". *Solid State Ionics* **170** (2004) 99.
- [90] A. Benisek and W. Sitte, "Control of Oxygen Partial Pressure by means of  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{O}_2$  or  $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$  Gas Mixtures". *Journal of The Electrochemical Society*, **152** (2005) H157.
- [91] A.Q. Pham and R.S. Glass, "Oxygen pumping characteristics of yttria-stabilized-zirconia" *Electrochimica Acta* **43** (1998) 2699.
- [92] F. H. Constable, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **108** (1925) 355.
- [93] A. Yelon, B. Movaghar "Microscopic explanation of the compensation (Meyer-Neldel) rule". *Physical Review Letters* **65** (1990) 618.
- [94] X. Wu and Y-F. Zheng "The Meyer-Neldel compensation law for electrical conductivity in olivine". *Applied Physics Letters* **87** (2005) 252116.
- [95] A. Yelon, B. Movaghar, H.M. Branz "Origin and consequences of the compensation (Meyer-Neldel) law". *Physical Review B*, **46** (1992) 12244.
- [96] P. Viscor "Comment on "Origin and consequences of the compensation (Meyer-Neldel) law"". *Physical Review B* **65** (2002) 077201.
- [97] A. Yelon A, B. Movaghar "Reply to "Comment on 'Origin and consequences of the compensation (Meyer-Neldel) law'""", *Physical Review B*, **65** (2002) 077202.
- [98] W. Meyer and H. Neldel, *Z. Tech. Phys.* **18** (1937) 588.
- [99] R.K. Agrawal, "On the compensation effect" *Journal of Thermal Analysis* **31** (1986) 73.
- [100] G.M. Choi and H.L. Tuller "Defect structure and electrical properties of single-crystal  $\text{Ba}_{0.03}\text{Sr}_{0.97}\text{TiO}_3$ ", *Journal of the Electrochemical Society* **71** (1988) 201.

- [101] H. Kobayashi, M. Nagata, R. Kanno, Y. Kawamoto, “Structural characterization of the orthorhombic perovskites: (ARuO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, La, Pr))”. *Materials Research Bulletin* **29** (1994) 1271.
- [102] M. Shikano, T-K. Huang, Y. Inaguma, M. Itoh, T. Nakamura “Pressure dependence of the magnetic transition temperature for ferromagnetic SrRuO<sub>3</sub>”. *Solid State Communications* **90** (1994) 115.
- [103] N. Tsuda, K. Nasu, A. Yanase, K. Siratori “Electronic conduction in oxides”. Springer Series in Solid-State Sciences 94, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1991, Germany.
- [104] G. Herranz, B. Martínez, J. Fontcuberta, F. Sanchez, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, “ Impact of microstructure on transport properties of nanometric epitaxial SrRuO<sub>3</sub> films ”. *Applied Physics Letters* **82** (2003) 85.
- [105] M. Zhiqiang, X. Gaojie, Y. Hongjie, W. Bin, Q. Xueyin, “Transport mechanism in La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (0<x<1)”. *Physical Review B* **58** (1998) 15116
- [106] S. Pal, A. Banerjee, P. Chatterjee, B.K. Chaudhuri, “Evidence of non-adiabatic small polaron hopping conduction in Bi<sub>0.1</sub>A<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Pb)”. *Physica Status Solidi B-Basic Research* **237** (2003) 513.
- [107] O.I. Lebedev, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, N. Hayashi, T. Terashima, and M. Takano, “Structure of epitaxial Sr<sub>n</sub>Fe<sub>n</sub>O<sub>3n-1</sub> films with variable oxygen content”. *Philosophical Magazine* **84** (2004) 3825.
- [108] V.L. Kozhevnikov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, E.B. Mitberg and K.R. Poeppelmeier, “Electrical Properties of the Ferrite SrFeO<sub>y</sub> at High Temperatures” *Journal of Solid State Chemistry* **158** (2000) 320.

## Lista de publicaciones y congresos

El trabajo de esta tesis ha dado lugar, hasta el momento, a las siguientes publicaciones:

1. C. Solís, G. Garcia, J.A. Pardo and J. Santiso “Efecto de las tensiones epitaxiales en las propiedades de transporte de capas epitaxiales de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ ” Proceedings of the *Second National Congress of Fuel Cells*, CONAPPICE (2006) 59-62.
2. J.A. Pardo, J. Santiso, C. Solís, G. Garcia, A. Figueras and M.D. Rossell “Thickness-dependent transport properties of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  epitaxial thin films” *Solid State Ionics*, **177** (2006) 423-428.
3. J. Santiso, J.A. Pardo, C. Solís, G. Garcia, A. Figueras, M.D. Rossell and G. Van Tendeloo “Strain relaxation and oxygen superstructure modulation in epitaxial  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  films” *Applied Physics Letters*, **86** (2005) 132105.
4. J.A. Pardo, J. Santiso, C. Solís, G. Garcia and A. Figueras (2003): “Pulsed laser deposition of MIEC  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  epitaxial thin films”. In: N. Orlovskaya and N. Browning (eds.): “Mixed Ionic Electronic Conducting (MIEC) Perovskites for Advanced Energy Systems”. NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers B.V. Book Series **173** (2003) 265-272.
5. J.A. Pardo, J. Santiso, C. Solís, G. Garcia, A. Figueras, M.D. Rossell and G. Van Tendeloo: “Epitaxial  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  films obtained by Pulsed Laser Deposition”. *Journal of Crystal Growth*, **262** (2004) 334-340.

Por otro lado, parte de este trabajo se ha presentado en los siguientes congresos nacionales e internacionales:

1. C. Solís, G. Garcia, J.A. Pardo, and J. Santiso (2006) “Efecto de las tensiones epitaxiales en las propiedades de transporte de capas epitaxiales de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ ” ,

- CONAPPICE 2006, *Second National Congress on Fuel Cells*, Madrid (España) pg.59 (poster).
2. C. Solís, J.A. Pardo, J. Santiso, G. Garcia, A. Figueras, M.D. Rossell and G. Van Tendeloo (2006) "Strain-induced effects in the conductivity of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  epitaxial films" *Electroceramics X, International Conference on Electroceramics*, Toledo, (Spain) (poster).
  3. G. Garcia, C. Solís, M. Burriel, M.D. Rossell and G. Van Tendeloo and J. Santiso (2006) "Influence of strain and microstructure on the transport properties of mixed conducting epitaxial thin films" *E-MRS/ IUMRS ICEM Spring Meeting*, Nice (France) (poster).
  4. C. Solís, J.A. Pardo, G. Garcia, J. Santiso, A. Figueras, M.D. Rossell and G. Van Tendeloo (2005) "Strain-induced effects in the conductivity of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  epitaxial films" *3<sup>rd</sup> THIOX Workshop, Oxides at the Nanoscale*, Zaragoza (Spain) (poster).
  5. M.D. Rossell, A.M. Abakumov, G. Van Tendeloo, C. Solís, J.A. Pardo and J. Santiso (2005) "Effect of stress on anion ordering in epitaxial  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{12+\delta}$  films deposited on perovskite-type substrates" *3<sup>rd</sup> THIOX Workshop, Oxides at the Nanoscale*, Zaragoza (Spain) (oral).
  6. C. Solís, J.A. Pardo, G. Garcia, J. Santiso A. Figueras, M.D. Rossell and G. Van Tendeloo (2005) "Strain-induced effects in the conductivity of  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  epitaxial films" *SSI-15 International Conference on Solid State Ionics*, Baden-Baden, Germany (poster).
  7. C. Solís, J.A. Pardo, J. Santiso, G. Garcia, A. Figueras, M.D. Rossell and G. Van Tendeloo (2005) "Efecto de las tensiones epitaxiales en las propiedades de transporte de capas epitaxiales de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ ". *Electrocerámica 2005 (Electroceramics 2005), VII Reunión Nacional (Seventh National Meeting)*, Campus de Teruel, Universidad de Zaragoza (Spain) (oral).
  8. J. Santiso, J.A. Pardo, C. Solís, G. Garcia, A. Figueras, M.D. Rossell and G. Van Tendeloo (2004) "Strained epitaxial  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  thin films and its semiconducting transport properties" *1<sup>st</sup> THIOX Workshop: Properties of Ultrathin Oxide Films*, Santa Margherita Ligure (Italy) (oral).
  9. J. Santiso, J.A. Pardo, C. Solís, G. Garcia, and A. Figueras (2004) "High-temperature conductivity in strained epitaxial  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$  thin films" *E-MRS Spring Meeting*, Strasbourg (France) (oral).

10. J.A. Pardo, J. Santiso, C. Solís,, G. Garcia, M. Burriel and A. Figueras (2004)  
“Mixed ionic and electronic thin films prepared by PLD and PIMOCVD” *Workshop Red OSSEP Optimisation of Solid State Electrochemical Processes for Hydrocarbon Oxidation*. La Laguna, Tenerife (Spain) (oral).
11. J.A. Pardo, J. Santiso, C. Solís, G. Garcia, M. Burriel and A. Figueras (2004)  
“Capas delgadas epitaxiales con aplicación en SOFCs” *Workshop Red De Pilas De Combustible CSIC-Universidad*. Salamanca, (Spain) (oral).
12. J.A. Pardo, J. Santiso, C. Solís, G. Garcia and A. Figueras (2003): “Preparation of mixed oxygen-ion and electronic conducting  $\text{Sr}_4\text{Fe}_{6-x}\text{Co}_x\text{O}_{13}$  thin films by PLD”. Eighth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII), 203<sup>rd</sup> Meeting of the Electrochemical Society, Paris (France) (poster).
13. J.A. Pardo, J. Santiso, C. Solís, G. Garcia and A. Figueras (2003): “Pulsed laser deposition of MIEC  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  epitaxial thin films”. NATO Advanced Research Workshop on “Mixed Ionic Electronic (MIEC) Perovskites for Advanced Energy Systems”, Kiev (Ukraine).