

TESIS DEFENDIDA POR  
**Paola Góngora Lugo**  
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

---

Dr. Oscar Raymond Herrera  
*Director del Comité*

---

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones  
*Miembro del Comité*

---

Dr. Javier Camacho González  
*Miembro del Comité*

---

Dr. Jorge Portelles Rodríguez  
*Miembro del Comité*

---

Dr. Roberto Machorro Mejía  
*Miembro del Comité*

---

Dra. Laura Viana Castrillón  
*Coordinador del programa de posgrado  
en Física de Materiales*

---

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales  
*Director de Estudios de Posgrado*

29 de noviembre de 2010.

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA**



---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN FÍSICA DE MATERIALES**

---

**Obtención y caracterización estructural y de las propiedades  
físicas de películas delgadas del compuesto multiferroico  
 $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ .**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

PAOLA GÓNGORA LUGO

Ensenada, Baja California, México, noviembre del 2010.

**RESUMEN** de la tesis de **Paola Góngora Lugo**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en Física de Materiales. Ensenada, Baja California. Noviembre del 2010.

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y DE LAS  
PROPIEDADES FISICAS DE PELICULAS DELGADAS DEL COMPUESTO  
MULTIFERROICO  $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ .**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Oscar Raymond Herrera

Los materiales multiferroicos son de gran interés académico y tecnológico por sus potenciales aplicaciones en una nueva generación de dispositivos donde se conforman diferentes ordenamientos de naturaleza eléctrica, magnética y elástica. En este trabajo se reporta la obtención de películas delgadas del compuesto multiferroico (ferroeléctrico, antiferromagnético) de fórmula estequiométrica  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  (PFN) obtenidas durante procesos de depósito por erosión iónica en régimen de radio frecuencia, a partir de un blanco de PFN+10%Pb en exceso. El objetivo de este trabajo es investigar las condiciones óptimas para obtener películas delgadas de alta textura del compuesto de PFN y el estudio de sus propiedades físicas. Dicho estudio se realizó utilizando una técnica de espectroscopia óptica in situ para analizar los espectros del plasma producido en el proceso de depósito, de manera que las películas texturadas se crecieron controlando la relación de intensidad de dos de las líneas espectrales,  $I_{Pb}(405.78nm)/I_{Fe}(404.59nm)$ . La evolución del crecimiento cristalino de las películas delgadas y la optimización de los parámetros de depósito se evaluaron por la técnica de difracción de rayos X, el análisis de tamaño de grano y rugosidad se realizó mediante imágenes obtenidas de microscopia de fuerza atómica, la composición y análisis superficial y morfológico se analizó por microscopia electrónica de barrido, el grosor de las películas delgadas se determinó por perfilometría y el ambiente químico de los elementos se determinó por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y espectroscopia electrónica Auger. También se analizaron las medidas de histéresis ferroeléctrica, medidas de magnetización y susceptibilidad en regímenes de magnetización sin campo y magnetización con campo. Se obtuvieron películas delgadas con alta textura cristalográfica, ciclos de histéresis de alta polarización máxima ( $100 \mu C/cm^2$ ) y remanente ( $47 \mu C/cm^2$ ), además de una respuesta ferromagnética a temperaturas criogénicas (debajo de 25 K).

**Palabras Clave:** multiferroico, ferroeléctrico, antiferromagnético, ferrato niobato de plomo, películas delgadas

**ABSTRACT** of the thesis presented by Paola Góngora Lugo as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in Física de Materiales. Ensenada, Baja California, México noviembre del 2010.

**OBTAINMENT AND CHARACTERIZATION STRUCTURAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF COMPOUND THIN FILMS MULTIFERROIC  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ .**

Multiferroic materials are of great academic and technological interest for their potential applications in a new generation of devices where electrical, magnetic and elastic order coexist.

In this work we report the production of multiferroic thin films (ferroelectric, antiferromagnetic) with stoichiometric formula  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (PFN) deposited by radio frequency ion sputtering, of a 10% Pb excess PFN target. The aim of this study is to investigate the physical properties and determine the optimal conditions to obtain highly textured thin films of the PFN compound. Such study was performed using a technique of in situ optical spectroscopy to analyze the spectrum of the plasma produced in the deposition process, so the epitaxial films were grown by controlling the intensity ratio between two spectral lines:  $I_{\text{Pb}}$  (405.78nm) /  $I_{\text{Fe}}$  (404.59nm). The crystalline evolution of the thin film growth and the parameters for deposition were evaluated by X-ray diffraction; grain size and surface roughness were analyzed via Atomic Force Microscopy; composition, surface and morphological analyses were performed by Scanning Electron Microscopy, while film thickness was determined by profilometry; the chemical environment of the constituent elements was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy. Ferroelectric hysteresis, magnetization and susceptibility measurements were performed with and without applied external magnetic field. The obtained thin films were highly textured, with hysteresis loops showing high maximum and remnant polarization ( $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $47\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) and a ferromagnetic response at temperatures below 25 K.

**Keywords:** multiferroic, ferroelectric, antiferromagnetic, lead ferrate-niobate, thin films.

## DEDICATORIA

Le dedico esta tesis a mi familia que es mi más grande tesoro, por quienes emprendí este viaje que apenas comienza, gracias.

## Agradecimientos

Quiero darle gracias a Dios por darme esta oportunidad en la vida de desarrollarme en el ámbito profesional. A mi madre Norma, mi más fiel compañera que ha estado en los momentos más felices y difíciles de mi vida, guiándome y dándome fortaleza, a mi hermana y a mi sobrino por darme alegrías, a mis tíos y primos que son y serán como mis segundos padres y hermanos.

Agradezco el gran apoyo que me brindo el Dr. Oscar Raymond Herrera, que supo guiarme y entrenarme para esta tesis, que siempre confió en mí ayudándome a aprender y a dar pasos muy importantes.

Quiero agradecer al Dr. Jesús María Siqueiros, al Dr. Roberto Machorro, al Dr. Javier Camacho y al Dr. Jorge Portelles por haberme ayudado en las sugerencias en la revisión de esta tesis. También al Dr. Carlos Ostos por sus consejos y apoyo.

También quiero agradecer a todo el departamento de materiales avanzados por su completa disposición a enseñarme y aconsejarme en todo momento.

A todo el personal técnico del CNyN, como lo son Pedro Casillas, Eloisa Aparicio. Israel Gradilla, Alejandro Tiznado, Carlos Ornelas, José Antonio Díaz y David Domínguez por su asistencia técnica.

Al Centro de Investigación Científica y de Estudios Superiores de Ensenada por ser mi unidad receptora y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que me otorgó durante el periodo de mi maestría. Así como a los proyectos No. 49986-F y 82503. Además a los proyectos No. IN109608 y IN102908 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica, PAPIIT (DGAPA-UNAM), por la beca que me otorgaron para poder finalizar esta tesis.

Quiero agradecer al Dr. Darío Bueno por el apoyo recibido en las mediciones magnéticas de esta tesis así como a Gilberto Hurtado por su ayuda.

Y muy especial agradecimiento a Nohemí Abundiz por ayudarme en el proceso de depósito.

A mi amiga Angélica por las comidas. A mis compañeros de generación, Luis, Luis, Karina, Sr. Jorge, Oscar. Así como a mis compañeros de la escuela y vecinos de cubo.

# CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>Resumen español</b>	<b>i</b>
<b>Resumen inglés</b>	<b>ii</b>
<b>Dedicatorias</b>	<b>iii</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>iv</b>
<b>Contenido</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>xv</b>
<b>Capítulo I. Introducción</b>	<b>1</b>
I.1 Estado del arte.	1
I.2 Problemas.	10
I.3 Hipótesis.	10
I.4 Objetivos general.	10
I.5 Objetivos específicos.	11
I.6 Descripción de la tesis.	11
<b>Capítulo II. Introducción a los materiales multiferroicos</b>	<b>12</b>
II Conceptos básicos.	12
II.1 Propiedades físicas.	12
II.2 Constante dieléctrica.	13
II.3 Ferroelectricidad.	15
II.4 Fenómeno magnético.	17
II.5 Ferromagnetismo.	19
II.6 Resistividad.	20
<b>Capítulo III. Materiales y métodos</b>	<b>21</b>
III.1 Obtención de las películas delgadas.	21
III.1.1 Erosión iónica.	21
III.1.2 Erosión iónica empleando un magnetrón.	23
III.1.3 Espectroscopia óptica de plasma <i>in situ</i> .	25
III.2 Caracterización estructural, morfológica y análisis químico.	27
III.2.1 Difracción de rayos X.	27
III.2.1.1 Método de difracción de rayos X para polvos.	29
III.2.2 Microscopía electrónica de barrido.	30
III.2.3 Espectroscopia de dispersión de energía.	30
III.2.4 Perfilometría.	31



## CONTENIDO (continuación)

	<b>Página</b>
III.2.5 Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y espectroscopía de electrones de Auger.	32
III.2.6 Microscopia de fuerza atómica.	35
III.3 Caracterización eléctrica y magnética.	36
III.3.1 Histéresis dieléctrica.	36
III.3.2 El magnetómetro.	38
<b>Capítulo IV. Resultados del crecimiento de las películas delgadas</b>	<b>41</b>
IV.1 Electrodo inferiores de Pt y SrRuO <sub>3</sub> .	41
IV.2 El pirocloro Pb <sub>2</sub> FeNbO <sub>6.5</sub> .	43
IV.2.1 Resultados parciales sobre las películas de pirocloro.	46
IV.3 Películas de Pb(Fe <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub> .	50
IV.3.1 Análisis de las películas por difracción de rayos X.	51
IV.3.2 Análisis de la estructura superficial por MFA	56
IV.3.3 Análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.	59
IV.4 Electrodo superiores.	63
<b>Capítulo V. Caracterización de la multiferroicidad de las películas de PFN</b>	<b>64</b>
V.1 Caracterización ferroeléctrica.	64
V.2 Caracterización magnética.	66
<b>Capítulo VI. Conclusiones</b>	<b>72</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>74</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
1	Combinación de las propiedades multiferroicas, de ferroeléctricos y magnéticos. (Khomskii, 2009).	2
2	Esquema de una unión de tunelaje. Electrones pasan del electrodo inferior tuneleando a través de una barrera, hacia el electrodo superior. (Scott, 2007).	5
3	Los cuatro estados de orden multiferroico. (a-d) <i>la polarización eléctrica <math>\mathbf{P}</math> y la magnetización <math>\mathbf{M}</math></i> pueden suponer 4 estados colineales en un cristal multiferroico. En este esquema con magnitudes arbitrarias, las direcciones están en el espacio real. Para algunos materiales el espín y la polarización son altamente correlacionados, de modo que solo los pares a y d o alternativamente b y c son de fácil acceso. (Scott, 2007).	5
4	Sistemas bifásicos nanoestructurados de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (epinela)- $\text{BaTiO}_3$ (perovskita) sobre un sustrato de $\text{SrTiO}_3$ . (a) Super red de una espinela (arriba) y una perovskita (en medio) sobre un sustrato de perovskita (inferior). (b) Ilustración esquemática de una estructura de multicapas (heteroestructura) sobre un sustrato. (c) Alineamiento epitaxial de una espinela (arriba izquierda) y una perovskita (arriba derecha) sobre un sustrato perovskita (inferior). (d) Ilustración esquemática de una película delgada nanoestructurada autoensamblada formada sobre el sustrato. (Zheng et al. 2004).	6
5	Imagen de microscopía electrónica de transmisión MET que muestra las nanoestructuras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (zona oscura) en una matriz de $\text{BaTiO}_3$ . (Zheng et al. 2004).	7
6	Estructura cúbica tipo perovskita (de fórmula $\text{ABO}_3$ ) del compuesto PFN en fase paraeléctrica donde se muestra la posición de los átomos de Pb en las esquinas (sitio A), los O en las caras y los átomos de Fe o Nb compartiendo el sitio del centro de la celda (sitio B).	8

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
7	Difractograma teórico del PFN simulado con el programa <i>Powder Cell</i> .	9
8	Mecanismos de polarización fundamentales de la permitividad eléctrica.	14
9	Espectro dieléctrico (parte real e imaginaria de la constante dieléctrica en función de la frecuencia) de un sólido complejo conteniendo diversos mecanismos de polarización.	15
10	Un típico ciclo de histéresis de un ferroeléctrico.	17
11	Un típico ciclo de histéresis de un ferromagnético.	19
12	Resistividad eléctrica de varios órdenes de magnitud para metales, semiconductores y aislantes.	20
13	Proceso simple de erosión iónica.	22
14	Esquema de un dispositivo de erosión iónica tipo magnetrón en régimen RF.	24
15	Corte lateral de un magnetrón.	24
16	Fotografía que muestra el plasma en el proceso de erosión iónica y el evaporador donde se coloca el excedente de Pb.	25
17	Arreglo experimental de la técnica de espectroscopia óptica de plasma <i>in situ</i> .	26

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
18	Derivación de la Ley de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$ .	28
19	Método de difracción de rayos X y arreglo experimental de un difractómetro geometría de Bragg-Bretano $\theta$ - $2\theta$ .	29
20	Esquema del microscopio electrónico de barrido acoplado con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X.	31
21	Esquema experimental del movimiento que realiza la punta de un perfilómetro al desplazarse sobre una superficie, y gráfica del desplazamiento vertical vs. longitud de barrido.	32
22	Esquema de la técnica de EFX y algunos de los procesos que ocurren cuando se bombardea una muestra con fotones de rayos X.	34
23	Espectro XPS de baja resolución de la muestra de una película de $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3/\text{SRO}/\text{Si}(111)$ .	34
24	Diagrama de un MFA.	36
25	Esquema del circuito de Sawyer-Tower.	37
26	Sistema Radiant Technologies Precision LC.	37
27	Las componentes físicas del sistema PPMS de Quantum Design.	39
28	La distribución del circuito, bobinas y la selección del ACMD del PPMS.	39

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
29	Difractograma de los electrodos inferiores de SRO sobre Si(111) y Si(100) crecidos por erosión iónica en RF.	42
30	Imagen de MFA en 3D del electrodo inferior SRO obtenido por erosión iónica en RF.	43
31	Razón de intensidades de las líneas espectrales del Ar, Pb y Fe de la muestra de pirocloro sobre Pt/TiO <sub>x</sub> /Si(111).	46
32	Razón de intensidades de las líneas espectrales del Ar, Pb y Fe de la muestra de pirocloro sobre SRO/Si(111).	47
33	Espectros de DRX de las películas de pirocloro sobre los sustratos: a) Pt/TiO <sub>x</sub> /Si(111), b) Pt/TiO <sub>x</sub> /Si(100), c) SRO/Si(111), d) SRO/Si(100).	48
34	Caracterización dieléctrica mediante mediciones de (a) impedancia y (b) fase en función de la frecuencia de las muestras Pt/TiO <sub>x</sub> /Si(111), Pt/TiO <sub>x</sub> /Si(100), SRO/Si(111) y SRO/Si(100).	49
35	Micrografías representativas de las películas delgadas de pirocloro crecidas sobre a) Pt/TiO <sub>x</sub> /Si(111), b) Pt/TiO <sub>x</sub> /Si(100), c) SRO/Si(111), d) SRO/Si(100).	50
36	Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN durante 15 minutos (45 nm) sobre SRO/Si[(100) o (111)].	53
37	Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN durante 30 minutos (90 nm) sobre SRO/Si[(100) o (111)].	53
38	Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN durante 45 minutos (135 nm) sobre SRO/Si[(100) o (111)].	54

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
39	Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN durante 60 minutos (180 nm) sobre SRO/Si [(100) o (111)].	54
40	Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN durante 90 minutos (270 nm) sobre sustratos de SRO/Si[(100) o (111)].	55
41	Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN sobre sustratos SRO/Si(100) obtenidos a diferentes valores de tiempos de depósito. Se destacan los espesores en cada caso.	55
42	Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN sobre sustratos de SRO/Si(111) obtenidos a diferentes valores de tiempo de depósito. Se destacan los espesores en cada caso.	56
43	Imagen de MFA en 2D de la superficie de una película delgada de PFN obtenida en un tiempo de depósito de 60 minutos sobre SRO/Si(100).	57
44	Imagen de MFA en 3D de la superficie de una película delgada de PFN obtenida en un tiempo de depósito de 60 minutos sobre SRO/Si(100).	58
45	Espectro de fotoelectrones de rayos X de depósito de 60 minutos del PFN/SRO/Si(111).	60
46	Deconvolución del espectro de fotoelectrones de rayos X de una película de $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ correspondiente al estado $4f$ del Pb.	61
47	Deconvolución del espectro de fotoelectrones de rayos X de una película de $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ correspondiente al	

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
	estado $2p$ del Fe.	61
48	Deconvolución del espectro de fotoelectrones de rayos X de una película de $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ correspondiente al estado $3d$ del Nb.	62
49	Deconvolución del espectro de fotoelectrones de rayos X de una película de $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ correspondiente al estado $1s$ del Oxígeno.	62
50	Micrografía de MEB de una sección del arreglo de electrodos de Au conformado por cuadrados de $100\ \mu\text{m}$ de lado.	63
51	Lazo de histéresis de una película de PFN(135 nm)/SRO/Si(111) tomados a temperatura ambiente.	65
52	Gráfica de la polarización remanente y polarización máxima vs el campo eléctrico máximo.	65
53	Magnetización en función de la temperatura medida en los modos ZFC y FC bajo un campo magnético aplicado de 100 Oe de películas delgadas de SRO (360 nm) y PFN (180 nm) en el plano de la película.	67
54	Lazos de histéresis $M-H$ tomados a diferentes temperaturas (5, 30, 100 y 160 K) para películas delgadas de SRO (360 nm)/Si bajo campos aplicados de 0 a 4 T.	67
55	Lazos de histéresis $M-H$ tomados a diferentes temperaturas (5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 K) para películas delgadas de PFN(180 nm)/SRO/Si bajo campos aplicados de 0 a 4 T.	69
56	Lazos de histéresis $M-H$ tomados a diferentes temperaturas	69

## LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
	(5, 30, 100 y 160 K) para películas delgadas de PFN (270 nm)/SRO/Si bajo campos aplicados de 0 a 4 T.	69
57	Lazos de histéresis <i>M-H</i> tomados a 5K para las películas delgadas SRO(360 nm)/Si(100), PFN(180 nm)/SRO(540 nm)/Si(100) y PFN(270 nm)/SRO(540 nm)/Si(100) bajo campos aplicados de 0 a 4T.	70
58	Lazos de histéresis <i>M-H</i> correspondientes a la sustracción de las magnetizaciones de los lazos obtenidos para las muestras PFN(270 nm) y PFN(180 nm) a los diferentes valores de temperatura.	71



## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I	Ferroelectromagnéticos reportados por Smolenskii y Chupis. Notación: FE-ferroeléctrico, AFM-antiferromagnético, WFM-antiferromagnético con débil ferromagnetismo. (Smolenskii et al. 1982).	3
II	Condiciones de depósito por erosión iónica de los electrodos inferiores de SRO.	42
III	Condiciones de depósito para la obtención de las películas de pirocloro por erosión iónica en RF.	45
IV	Condiciones de depósito para las películas de PFN obtenidas por erosión iónica en RF.	51
V	Resumen de las medidas de tamaño de grano y rugosidad de las películas de PFN sobre SRO/Si crecidas a una temperatura de 700°C y en un tiempo de depósito variable.	57

# Capítulo I

---

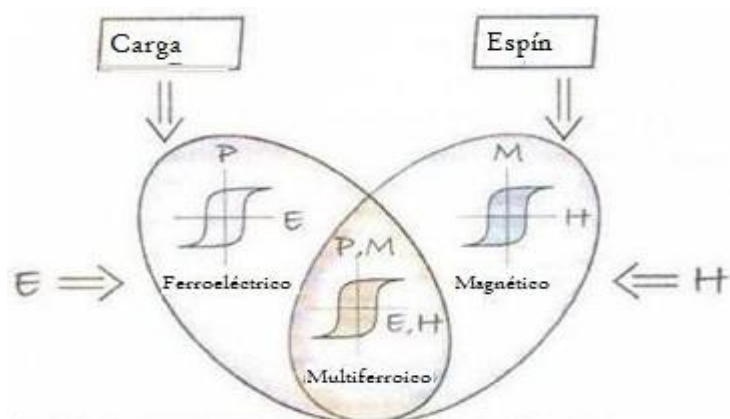
## Introducción

---

### I.1 Estado del arte

En un sólido los ordenamientos eléctrico y magnético se han considerado como fenómenos separados, ya que las cargas eléctricas de los iones y electrones son los causantes de los efectos de polarización, mientras que las propiedades magnéticas se manifiestan a partir del espín del electrón. Los materiales multiferroicos son aquellos en donde pueden coexistir diferentes tipos de ordenamientos ferroicos entre los que se destacan el ferromagnético, el ferroeléctrico y el ferroelástico, caracterizados en la ausencia de campos externos por la presencia de magnetización  $\mathbf{M}$ , polarización  $\mathbf{P}$ , y deformación  $s$  espontáneas respectivamente. En la Fig. 1 se muestra gráficamente el dominio donde coexisten la ferroelectricidad y el ferromagnetismo. Esta figura no contempla otros ordenamientos, por ejemplo, el antiferromagnetismo cuyo origen como el ferromagnetismo, también está dado en la existencia de la magnetización espontánea.

El origen microscópico del magnetismo es básicamente el mismo en todos los imanes: es la presencia de electrones localizados, en general en orbitales  $d$  y  $f$  parcialmente llenos, de metales de transición o iones de tierras raras, que tienen un espín localizado correspondiente, o momento magnético. La interacción de intercambio entre los momentos localizados lleva a un orden magnético (Khomskii, 2009). El origen ferroeléctrico proviene de la polarización espontánea que puede ser visualizada por la composición de iones negativos y positivos. En un cierto rango de temperatura, estos iones están en posiciones de equilibrio, en donde la energía libre del cristal es mínima, y el centro de la carga positiva no coincide con el centro de la carga negativa (Xu, 1991).



**Figura 1. Combinación de las propiedades multiferroicas, de ferroeléctricos y magnéticos. (Khomskii, 2009).**

Los materiales que presentan ordenamientos multiferroicos se fueron descubriendo poco a poco. El primer fenómeno observado que le antecede a la ferroelectricidad fue la piroelectricidad, capacidad de estos materiales para polarizarse y por tanto inducir potencial eléctrico cuando se varía la temperatura, descubierta por los griegos 23 siglos atrás. Esta propiedad se centró especialmente en el cuarzo y la turmalina (Lines, 1997). Estudios que finalmente condujeron al descubrimiento de la piezoelectricidad, que es la producción de una polarización eléctrica mediante la aplicación de un esfuerzo según Jaques y Pierre Curie en 1880, al estudiar la compresión del cuarzo (Lines, 1997). El término “ferroeléctrico” fue acuñado por Erwin Shrödinger en 1912; pero fue hasta 1921, cuando J. Valasek descubrió tal fenómeno en la sal de Rochelle ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Mitsui et al. 1976). La sal de Rochelle fue elaborada por Seignette por el año 1655 en La Rochelle, Francia; pero la ferroelectricidad fue de lenta aceptación, ya que cualquier pequeña desviación en su composición destruía completamente el fenómeno, llevando a problemas experimentales de reproducibilidad, por lo que se creía que era uno de los grandes accidentes de la naturaleza. En 1935 y 1938, la primera serie de cristales ferroeléctricos se produjo en Zurich por Busch y Scherrer. Todos estos materiales eran piezoelectricos, de hecho la mayoría de las aplicaciones técnicas tienen que ver con la piezoelectricidad en vez de la ferroelectricidad (Lines, 1997). En particular el fosfato de amonio ( $\text{NH}_4$ )  $\text{H}_2\text{PO}_4$  se

convirtió en el principal detector de submarinos en la segunda guerra mundial. En 1945 se observó el fenómeno de la ferroelectricidad en el titanato de bario  $\text{BaTiO}_3$ . En 1949 se descubrió el titanato de bismuto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BIT) y el tantalato de bismuto  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT), entre otros compuestos descubiertos en la misma década por el químico sueco Bengt Aurivillius.

En 1959, Landau y Lifshitz, fueron los pioneros en el estudio teórico de los materiales multiferroicos (Khomskii, 2009).

En el año de 1964, Smolenskii y Bokov investigaron las propiedades magnéticas y eléctricas de algunos monocristales de composición compleja de estructura tipo perovskita y la coexistencia de las propiedades ferroeléctricas y antiferromagnéticas, encontrando que los monocristales de  $\text{YMnO}_3$  y  $\text{YBMnO}_3$  que son ferroeléctricos también son antiferromagnéticos. En 1982, Smolenskii y Chupis presentaron una tabla con resultados de estudios teóricos y experimentales respecto a los materiales ferroelectromagnéticos. En la Tabla 1 se presenta un resumen de sus estudios donde se mencionan los compuestos más representativos.

**Tabla I. Ferroelectromagnéticos reportados por Smolenskii y Chupis. Notación: FE-ferroeléctrico, AFM-antiferromagnético, WFM-antiferromagnético con débil ferromagnetismo (Smolenskii et al. 1982).**

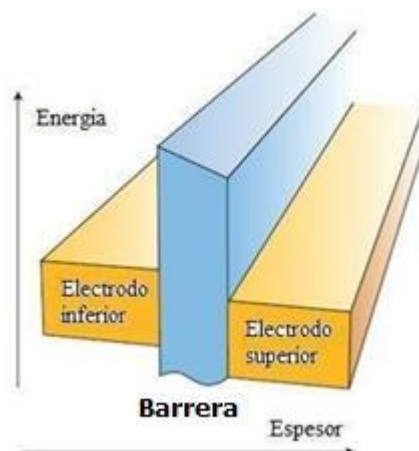
Compuesto	Tipo de orden eléctrico	Tipo de orden magnético	$T_C$ (K)	$T_N$ (K)
$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	FE	AFM	178	363
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	FE	AFM	387	143
$\text{BiFeO}_3$	FE	AFM	1123	$\approx 650$
$\text{YMnO}_3$	FE	AFM	913, 933	$\approx 80$
$\text{YBMnO}_3$	FE	AFM	983, 993	87.3
$\text{TmMnO}_3$	FE	AFM	$>573$	86
$\text{PbMnO}_3$	FE	WFM	$250^{129}$	$63^{139}$

En 2003, Ramesh et al. crecieron películas delgadas de  $\text{BiFeO}_3$ , mejorando las propiedades multiferroicas que se manifestaban en menor medida en bulto. Tokura y Kimura en el 2003,

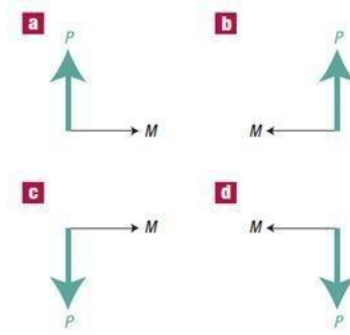
descubrieron una nueva clase de multiferroico ( $\text{TbMn}_2\text{O}_3$ ), donde no sólo el magnetismo y la ferroelectricidad coexisten, si no que el magnetismo causa la ferroelectricidad. Cheong también encontró un efecto similar en el  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  (Khomskii, 2009).

La ciencia y tecnología de materiales multiferroicos, aparte de los materiales superconductores, ha tenido una de las más rápidas evoluciones en los campos de investigación interdisciplinarios en todo el mundo durante los últimos diez años. Toda esta investigación tiene como fin una nueva generación de microdispositivos avanzados, tales como memorias no volátiles basados en películas delgadas ferroelectromagnéticas, que pueden ser escritos eléctricamente y leídos magnéticamente o viceversa estableciéndose así la posibilidad de crear nuevos dispositivos lógicos con estructuras de 4 estados (Scott, 2007); en la espintrónica mediante filtros de espín, en sensores y transductores magnetoeléctricos (Wang et al. 2003, Khomskii, 2009), dando lugar a nuevas tecnologías y nuevos mercados que generen mucho dinero. Por otro lado, desde el punto de vista académico y de las aplicaciones tecnológicas, en los últimos años se ha despertado un gran interés por aquellos multiferroicos donde se presenta un fuerte acoplamiento del magnetismo y la ferroelectricidad (Khomskii, 2009).

En el 2007, Gajek et al. reportan que las películas delgadas de  $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$  (LBMO), crecidas por PLD sobre el sustrato  $\text{SrTiO}_3$  (STO) y  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (LSMO) como amortiguador, a un espesor menor a 2nm, mantiene y mejora sus propiedades multiferroicas (ferromagnéticas y ferroeléctricas) del material en bulto. Las películas delgadas se utilizan como barreras de tunelaje (Fig. 2) que permiten al dispositivo operar como un sistema de memoria de información de 4 estados (Fig. 3).



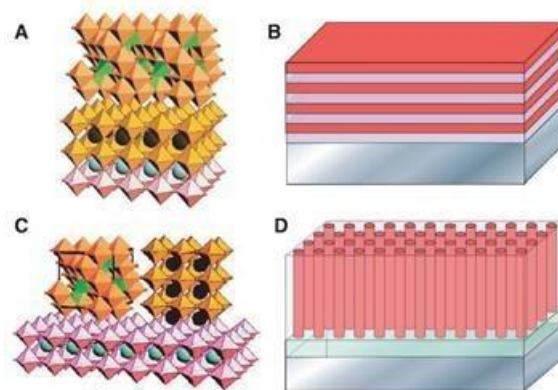
**Figura 2. Esquema de una junta túnel. Electrones pasan del electrodo inferior tunelando a través de una barrera, hacia el electrodo superior. (Scott, 2007).**



**Figura 3. Los cuatro estados de orden multiferroico. (a-d) la polarización eléctrica  $P$  y la magnetización  $M$  pueden combinarse en 4 estados colineales en un cristal multiferroico. En este esquema con magnitudes arbitrarias, las direcciones están en el espacio real. Para algunos materiales el espín y la polarización son altamente correlacionados, de modo que sólo los pares a y d o alternativamente b y c son de fácil acceso. (Scott, 2007).**

En el mismo año, Scott (2007) menciona que el dispositivo analizado por Gajek et al. (2007), necesita hallarse a la temperatura de nitrógeno líquido para mantener las

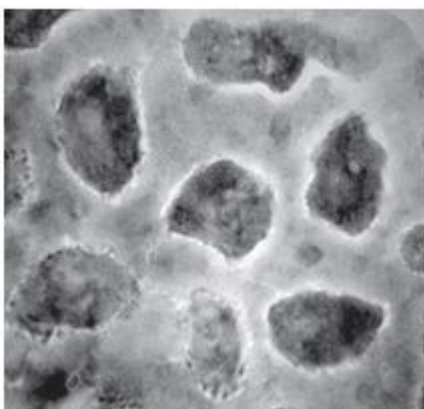
propiedades multiferroicas, por lo que deben buscarse nuevos materiales donde la ferroelectricidad y el ferromagnetismo se mantengan a temperatura ambiente. Muchos compuestos multiferroicos no están disponibles en una sola fase cristalina, ya que la abundancia de éstos es limitada; pero, se ha propuesto que los compuestos con fases piezoeléctricas y magnetostrictivas mediante el crecimiento de compuestos compactos pueden acoplarse electromagnéticamente. Teórica y experimentalmente, esto los llevó a enfocarse en sistemas de películas delgadas.



**Figura 4. Sistemas bifásicos nanoestructurados de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (epinela)- $\text{BaTiO}_3$ (perovskita) sobre un sustrato de  $\text{SrTiO}_3$ . (a) Super red de una espinela (arriba) y una perovskita (en medio) sobre un sustrato de perovskita (inferior). (b) Ilustración esquemática de una estructura de multicapas (heteroestructura) sobre un sustrato. (c) Alineamiento epitaxial de una espinela (arriba izquierda) y una perovskita (arriba derecha) sobre un sustrato perovskita (inferior). (d) Ilustración esquemática de una película delgada nanoestructurada autoensamblada formada sobre el sustrato. (Zheng et al. 2004).**

Es posible fabricar compuestos en base a películas delgadas en dos formas extremas. Las Fig. 4(a) y Fig. 4(b), muestran una geometría de multicapas (heteroestructura) consistente en capas alternadas de la fase ferroeléctrica ( $\text{BaTiO}_3$ ) y la fase ferro/ferrimagnéticas ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Cuando el acoplamiento magnetoeléctrico es puramente a través de las interacciones elásticas, el efecto de la estructura de multicapas es insignificante debido a la

dependencia del sustrato. Por lo que Zheng et al. crecieron y analizaron una estructura alineada verticalmente. La estructura (ver Fig. 4(c) y Fig. 4(d)) consta de pilares o columnas ferromagnéticas tridimensionales a nanoescala embebidas en una matriz ferroeléctrica de  $\text{BaTiO}_3$ . Se ha demostrado la sintonización de las propiedades de transporte de los nanopilares a través del acoplamiento mecánico con la región vecina. Este nanocompuesto  $\text{BaTiO}_3$ -  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fue formado de un blanco de  $0.65\text{BaTiO}_3$ -  $0.35\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por medio de la técnica PLD. Escogiéndose al  $\text{SrRuO}_3$  como electrodo y al  $\text{SrTiO}_3$  con orientación (001) como sustrato. El estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) muestra patrones hexagonales de pilares de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Fig. 5) con diámetros entre 20-30nm, embebidas en una matriz de  $\text{BaTiO}_3$  (Zheng et al. 2004).



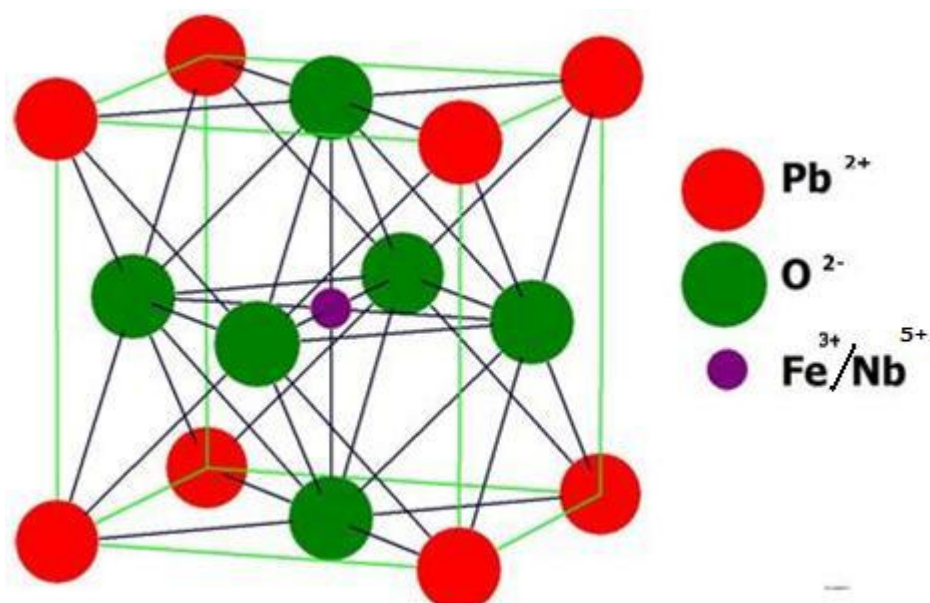
**Figura 5. Imagen de MET que muestra las nanoestructuras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (zona oscura) en la matriz de  $\text{BaTiO}_3$ . (Zheng et al. 2004).**

En la actualidad, los materiales multiferroicos con estructuras tipo perovskita se estudian tanto en cerámicas como en películas delgadas, las cuales encuentran amplia aplicación en la tecnología moderna. El niobato ferrato de plomo  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  (PFN), descubierto por Smolenskii en 1964, es un material multiferroico (ferroeléctrico y antiferromagnético) que tiene una estructura tipo perovskita (Almodóvar et al. 2002) con la fórmula  $\text{A}'(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$  (Fig. 6) además de tener una alta constante dieléctrica donde el  $\text{Pb}^{2+}$  en el sitio A' y el  $\text{Nb}^{5+}$

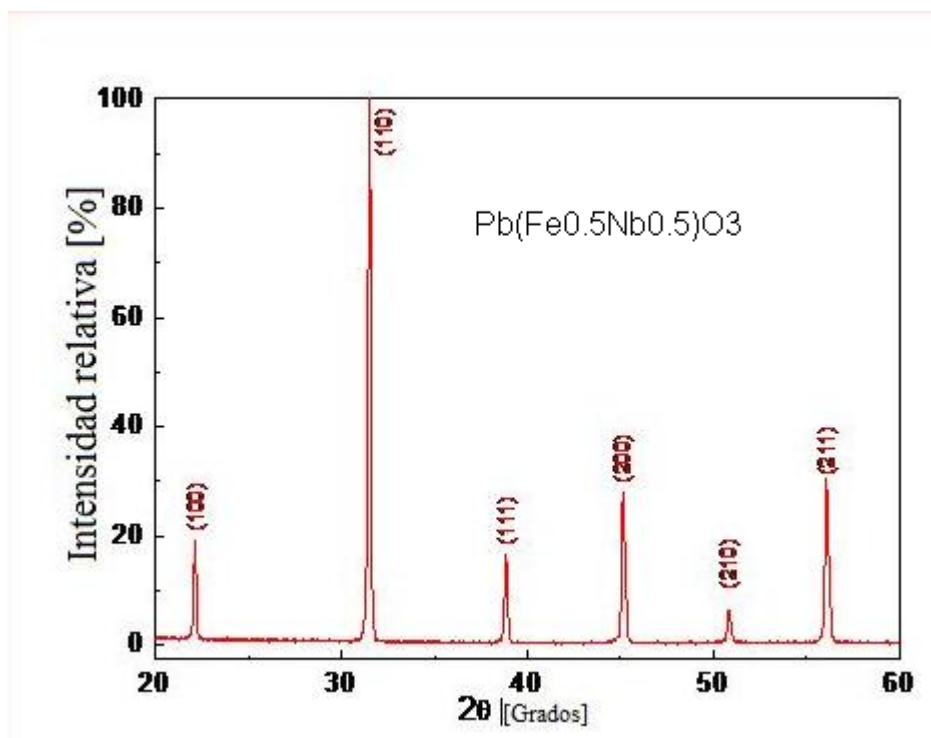


en el sitio B'' favorecen el orden eléctrico y el  $\text{Fe}^{3+}$  en el sitio B' da lugar a un momento magnético. El PFN tiene estructura romboédrica o monoclínica a temperatura ambiente, transición de fase ferro-paraeléctrica a  $112^\circ\text{C}$  y una temperatura de Néel a los 144 K (Smolenskii, 1982,).

El difractograma teórico del compuesto PFN, simulado mediante el programa *Powder Cell*, es ilustrado en la Fig. 6, donde los picos de difracción han sido indizados según la fase paraeléctrica de estructura cúbica tipo perovskita.



**Figura 6. Estructura cúbica tipo perovskita (de fórmula  $\text{ABO}_3$ ) del compuesto PFN en fase paraeléctrica donde se muestra la posición de los átomos de Pb en las esquinas (sitio A), los O en las caras y los átomos de Fe o Nb compartiendo el sitio del centro de la celda (sitio B).**



**Figura 7. Difractograma teórico del PFN simulado con el programa *Powder Cell*.**

En trabajos previos sobre cerámicas de PFN o sistemas similares dopados con hierro, se reportó la aparición del  $\text{Fe}^{2+}$  y las vacancias de oxígeno originadas durante el proceso de sinterización que incrementan la conductividad eléctrica, pérdidas dieléctricas, acumulación de carga-espacial en la frontera de grano, las cuales deterioran el rendimiento óptimo del dispositivo (Raymond, 2003).

En 2005, Raymond, et al. realizaron un estudio en cerámicas del compuesto ferroelectromagnético  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ , buscando el acoplamiento del orden magnético y ferroeléctrico. En 2007, Raymond et al. demostraron la coexistencia de los ordenamientos ferroeléctrico y magnético.

Por otra parte, se han encontrado muy pocos reportes acerca del estudio de  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  en películas delgadas. Entre estos destacan los realizados por el método sol-gel (Liu et al. 1999) y por depósito de láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés) (Peng et al. 2009). En cambio no han sido encontrados reportes de crecimiento de películas delgadas de PFN por erosión iónica.

## I.2 Problemas

De lo revisado sobre el compuesto PFN, se han detectado ciertos problemas que van en detrimento de las aplicaciones y que se pretenden resolver en este trabajo. Estos son:

- La aparición del  $\text{Fe}^{2+}$  y las vacancias de oxígeno asociadas con las pérdidas de plomo generadas durante el proceso de sinterización de cerámicas en altas temperaturas. Estas entidades se presentan principalmente en las fronteras de grano por lo que se agudizan los problemas de conductivos a lo largo de éstas, siendo difíciles de controlar por los métodos cerámicos tradicionales.
- No se han encontrado evidencias del acoplamiento magnetoeléctrico.
- No se han encontrado reportes de la obtención del PFN en películas delgadas por el método de erosión iónica.

## I.3 Hipótesis

Al obtenerse películas delgadas del compuesto multiferroico PFN, se obtendrán mejores propiedades físicas que las obtenidas en cerámicas, se tendrá más control de las condiciones externas del proceso de depósito, se evitará la aparición de fases secundarias como el pirocloro, se evitará la reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  al  $\text{Fe}^{2+}$ , se obtendrán películas del multiferroico  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  más dieléctricas y con un mejor control de la estequiometría y donde se minimicen los problemas de las fronteras de grano de modo que se ampliaran las aplicaciones a los dispositivos electrónicos. Un aspecto importante es que se podrá realizar un estudio más riguroso sobre la respuesta magnetoeléctrica. Los resultados que se obtengan en esta tesis, servirán de base para comprender mejor el compuesto PFN en películas delgadas.

## I.4 Objetivo general

El objetivo principal es el realizar el depósito de películas delgadas del compuesto multiferroico  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  por el método de la técnica de erosión iónica, así como la

caracterización estructural y de sus propiedades físicas con especial interés en la multiferroicidad.

## **I.5 Objetivos específicos**

Para cumplir con el objetivo general nos trazamos los siguientes objetivos específicos:

- i) Encontrar las condiciones óptimas para obtener películas delgadas de alta calidad de PFN.
- ii) Evaluar diferentes tipos de sustratos de Si en orientaciones (111) y (100).
- iii) Evaluar diferentes tipos de electrodos superior e inferior como el Pt y SrRuO<sub>3</sub>.
- iii) Realizar la caracterización estructural y morfológica mediante la técnica de Difracción de Rayos X, SEM, AFM, entre otros.
- iv) Caracterizar las propiedades multiferroicas mediante medidas de histéresis con el equipo de Radiant Technologies Precision LC, así como de las propiedades magnéticas usando un Sistema de Medidas de las Propiedades Físicas (PPMS del inglés) de la firma Quantum Design.
- v) También se elaborará un artículo con los resultados esta investigación.

## **I.6 Descripción de la tesis**

Esta tesis consta de 5 capítulos: en el capítulo II se explican los conceptos básicos que nos centran en el campo de los materiales multiferroicos; en el capítulo III se describen las técnicas instrumentales que se utilizaron para obtener las películas delgadas y realizar la caracterización estructural y morfológica mediante las técnicas de perfilometría, AFM, EDS, SEM, DRX, así como la caracterización de la multiferroicidad mediante el Precision LC y el PPMS para las medidas magnéticas; en el capítulo IV se desarrolla la etapa experimental y se discuten los resultados desde la obtención de los electrodos inferiores, la fase de pirocloro obtenido, las películas delgadas de PFN y los electrodos superiores, además de mencionar las caracterizaciones ferroeléctrica y magnética; y por ultimo en el capítulo V se presentan las conclusiones finales de este trabajo.

## Capítulo II

---

### Introducción a los materiales multiferroicos

---

#### II Conceptos básicos

En esta parte, se explican los conceptos básicos necesarios para comprender el vasto campo de los materiales multiferroicos. Empezando con el concepto de anisotropía, propiedad de la materia por la cual muchas de las propiedades físicas (elasticidad, conductividad térmica y eléctrica, velocidad de propagación de la luz, entre otras) cambian dependiendo de la dirección en la cual son examinadas.

##### II.1 Propiedades físicas

Una propiedad física es una interrelación entre dos cantidades medibles; estas propiedades caracterizan cuantitativamente al objeto en cuanto a su interacción con señales estímulos (campos eléctricos, magnéticos, tensiones, luz, entre otros). Mediante los tensores se puede representar y relacionar matemáticamente a las cantidades medibles con las propiedades físicas de los materiales. Todos los tensores se definen por la forma en la que se transforman las magnitudes físicas de una coordenada a otra. Estas transformaciones involucran cosenos directores  $a_{il}$ , donde  $i, j=1,2,3$ . En la ecuación 1 podemos ver la representación matemática de un tensor de orden x:

$$T'_{ijk...} = a_{il}a_{jm}a_{kn} \dots T_{lmn...} \quad (1)$$

donde  $T'_{ijk...}$  es el componente en el nuevo sistema axial,  $T_{lmn...}$  es un componente en el viejo sistema y  $a_{il}a_{jm}a_{kn} \dots$  son los cosenos directores que relacionan los dos sistemas de coordenadas.

## II.2 Constante dieléctrica

La constante dieléctrica  $K$  representa la medida en que un material se polariza ante la acción de un campo eléctrico externo, de modo que es una medida de la capacidad de almacenar carga eléctrica. En forma escalar la definición de las relaciones son las siguientes:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (2)$$

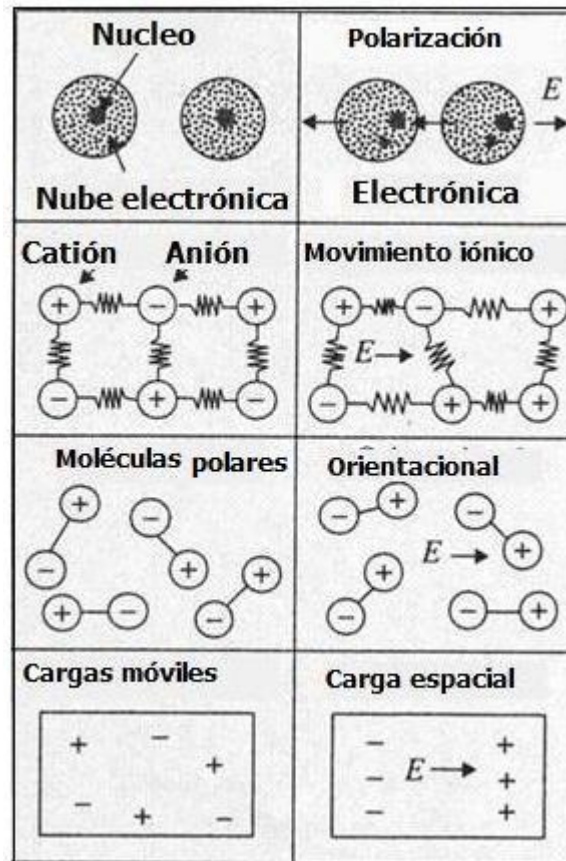
donde  $D$  es el desplazamiento eléctrico medido en  $C/m^2$ ,  $\epsilon$  es la permitividad eléctrica en  $F/m$ , y  $E$  es el campo eléctrico aplicado en  $V/m$ . La constante dieléctrica  $K$  es definida como la permitividad relativa:

$$K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3)$$

donde  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$   $F/m$  es la permitividad del vacío. El desplazamiento eléctrico  $D$  es igual a la suma de las cargas almacenadas en el electrodo más los procedentes de la polarización,  $P[C/m^2]$

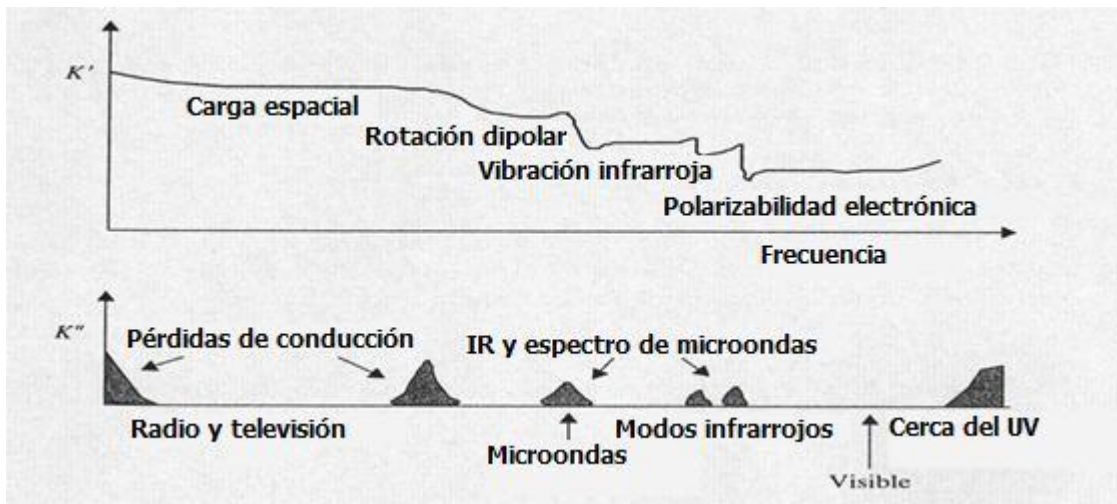
$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (4)$$

Una visión esquemática de los principales tipos de mecanismos de polarización se ilustran en la Fig. 8. Existe una componente de polarización electrónica derivada de la nube de electrones alrededor del átomo, que se encuentra en toda la materia. La contribución *iónica* y se asocia con el movimiento relativo de cationes y aniones en un campo eléctrico. La polarizabilidad *orientacional* surge de la orientación de dipolos moleculares en el campo. Estos movimientos son comunes en sustancias orgánicas. Muchos materiales también contienen *transporte de cargas móviles* en la forma de iones o electrones que pueden migrar bajo campos aplicados. Los cuatro tipos de polarización también son capaces de crear anisotropía.



**Figura 8. Mecanismos de polarización fundamentales de la permitividad eléctrica (Newnham, 2005).**

A partir de la medición de la constante dieléctrica como función de la frecuencia, uno puede separar la polarización en varias componentes. Cada mecanismo de polarización tiene un limitante de frecuencias características. Al respecto, los electrones tienen muy poca masa y por lo tanto son capaces de seguir los campos de alta frecuencias hasta el rango óptico (Fig. 9).



**Figura 9. Espectro dieléctrico (parte real e imaginaria de la constante dieléctrica en función de la frecuencia) de un sólido complejo conteniendo diversos mecanismos de polarización (Newnham, 2005).**

Los iones son casi dos mil veces más pesados pero seguirán campos hasta el rango infrarrojo. Por su parte, las moléculas –especialmente en líquidos y sólidos- son aún más pesadas y son gravemente obstaculizadas por sus alrededores.

Movimiento *rotacional*, como en las moléculas de agua, están limitados a frecuencias de microondas. Los efectos de las *cargas espaciales* están a menudo en el rango de kilohertz o quizás a valores más bajos. La Fig. 9 muestra un espectro de frecuencias típicas de un dieléctrico que contiene los cuatro tipos de polarización (Fig. 8). Las constantes dieléctricas son números complejos con una componente real ( $K'$ ) y una imaginaria ( $K''$ ).

### II.3 Ferroelectricidad

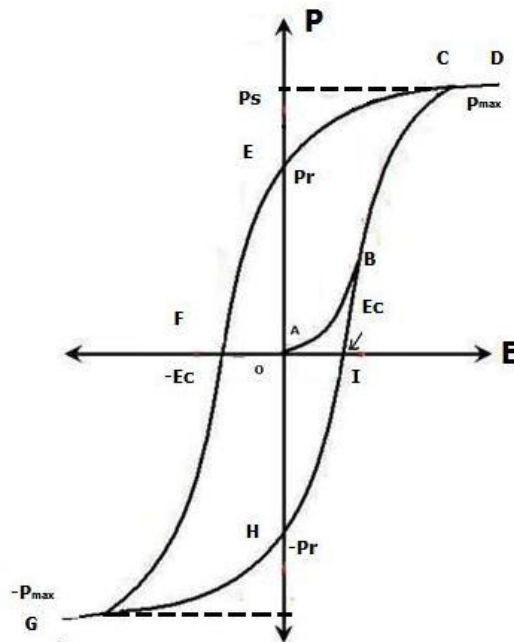
Se les llama dominios ferroeléctricos a las regiones de un cristal ferroeléctrico que exhibe una polarización espontánea uniforme y homogénea. Una de las características de los materiales ferroeléctricos es la existencia de un lazo de histéresis eléctrica; es decir, la polarización  $P$  es una función doble valuada del campo eléctrico aplicado  $E$ . Si se aplica un pequeño campo eléctrico, se tendrá sólo una relación lineal entre  $P$  y  $E$ , porque el campo no



es suficientemente grande para cambiar ningún dominio y el cristal se comporta como un material dieléctrico normal (paraeléctrico). Este caso corresponde al segmento OA de la curva en la Fig. 10. Cuando el campo eléctrico incrementa intensidad, un número de dominios negativos (que tienen polarización opuesta al campo eléctrico) serán cambiados en la dirección positiva (a lo largo de la dirección del campo) y la polarización incrementará rápidamente (segmento AB) hasta que todos los dominios sean alineados en la dirección positiva (segmento BC) alcanzando la polarización máxima  $P_{max}$ . Este es el estado de saturación ( $P_s$ ) en dónde el cristal está compuesto de un solo dominio (tramo CD).

Cuando la intensidad del campo disminuye, la polarización generalmente disminuirá (al punto E de la figura) pero no regresará a cero. Cuando el campo se reduce a cero, algunos de los dominios seguirán alineados en la dirección positiva y el cristal exhibirá una polarización remanente  $P_r$ . La extrapolación del segmento lineal CD de la parte posterior de la curva al eje de polarización representa el valor de la polarización espontánea  $P_s$ .

La polarización remanente  $P_r$  en un cristal no puede ser removida hasta que el campo aplicado en la dirección opuesta (negativa) alcanza un cierto valor (punto F de la figura). La intensidad del campo requerido para reducir la polarización  $P$  a cero es llamado “campo coercitiva”  $E_c$ . En este punto, el incremento del campo aplicado en la dirección negativa causará una alineación completa de los dipolos en esta dirección y el ciclo puede ser completado por un cambio de dirección opuesta del campo. Así la relación entre  $P$  y  $E$  en un ferroeléctrico se representa por un lazo de histéresis (CEFGHI) como se muestra en la Fig. 10.



**Figura 10. Un ciclo típico de histéresis de un ferroeléctrico.**

Muchos capacitores están basados en el compuesto  $\text{BaTiO}_3$ , una de tantas sustancias ferroeléctricas cristalizadas con la estructura de perovskita, como es el caso del PFN. Para la fase ferroeléctrica del  $\text{BaTiO}_3$  (perovskita tetragonal) los átomos de bario están localizados en las esquinas de la celda unitaria y los oxígenos en los centros de las caras excepto aquéllos en la dirección  $c$  correspondientes a la dirección de la polarización espontánea. Los iones de titanio localizados en el centro de la celda unitaria de la perovskita son iones activos que promueven la ferroelectricidad.

## II.4 Fenómeno magnético

Una carga eléctrica en movimiento genera un campo electromagnético. Macroscópicamente, si una corriente eléctrica  $i$  fluye a través de una espiral de  $n$  vueltas por metro produce un campo magnético  $H=ni$  amperes/metro [A/m]. En la escala atómica, la magnetización surge de los espines de electrones no apareados y del desbalance del movimiento orbital electrónico.

El weber [Wb] es la unidad básica del dipolo magnético  $m$ . La fuerza magnética entre dos dipolos magnéticos  $m_1$  y  $m_2$  es

$$F = \frac{m_1 m_2}{4\pi\mu_0 r^2} \text{ [N]} \quad (5)$$

donde  $r$  es la distancia de separación y  $\mu_0$  ( $=4\pi \times 10^{-7}$  H/m) es la permeabilidad del vacío. En un campo magnético  $\mathbf{H}$ , un dipolo magnético experimenta una fuerza  $F=mH$  [N]. Los polos norte y sur (dipolo magnético) separados por una distancia  $r$  crean un momento dipolar magnético  $mr$  [Wb m].

La magnetización ( $\mathbf{M}$ ) es el momento dipolar magnético por unidad de volumen y está expresado en unidades de  $\text{Wb m/m}^3 = \text{Wb/m}^2$ . La densidad de flujo  $\mathbf{B}$  ( $\mathbf{B}=\mathbf{M}+\mu_0\mathbf{H}$ ) se expresa también en  $\text{Wb/m}^2$  y es análogo al desplazamiento eléctrico  $\mathbf{D}$ .

Todos los materiales responden a campos magnéticos, produciendo una magnetización  $\mathbf{M}=\chi\mathbf{H}$ , y una densidad de flujo magnético  $\mathbf{B}=\mu\mathbf{H}$ , donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética y  $\mu$  es la permeabilidad magnética. Ambos  $\chi$  y  $\mu$  se expresan en henries/m (H/m). La permeabilidad  $\mu=\chi+\mu_0$  y es análogo a la permitividad eléctrica.  $\chi$  y  $\mu$  son a veces expresados como cantidades adimensionales ( $\bar{\chi}$  y  $\bar{\mu}$ ) como la constante dieléctrica, donde  $\bar{\chi}=\chi/\mu_0$  y  $\bar{\mu}=\mu/\mu_0$ .

Muchos materiales son diamagnéticos con solo una débil respuesta ferromagnética inducida por un campo magnético aplicado. En muchos compuestos los electrones se encuentran empareados, pero los campos magnéticos causan pequeños cambios en el movimiento orbital que resulta en una pequeña susceptibilidad negativa ( $\bar{\chi}\approx 10^{-5}$ ).

Cuando los espines de los átomos vecinos interactúan apreciablemente, ocurren tres tipos de configuraciones ordenadas: antiferromagnetismo, ferromagnetismo, y el ferrimagnetismo. Los tres ordenamientos muestran un comportamiento de acuerdo a la Ley de Curie-Weiss a altas temperaturas en la región paramagnética. A bajas temperaturas, los materiales ferro y ferrimagnéticos experimentan una transición de fase a un estado donde los dipolos atómicos están alineados, en ausencia de un campo aplicado.

El antiferromagnetismo es el fenómeno más común de los tres. En un antiferromagneto colineal simple, los espines adyacentes están alineados en direcciones antiparalelas, produciendo un momento neto cero a campo cero.

## II.5 Ferromagnetismo

Un cristal ferromagnético posee una magnetización espontánea por celda unidad, orientada en cierta dirección cristalográfica, correspondiente a la orientación de todos los momentos magnéticos de la celda, la cual además puede ser invertida mediante un campo magnético externo. Ésta amplia definición abarca los ferrimagnetos y débiles ferromagnetos, así como los ferromagnetos ordinarios. Estos no incluyen las sustancias antiferromagnéticas, paramagnéticas y diamagnéticas que no tienen magnetización espontánea. Tales materiales son ferromagnéticos pero pueden exhibir otro tipo de comportamientos ferroicos.

Los ferromagnéticos, al igual que los ferroeléctricos, se encuentran divididos en dominios que son regiones dentro del material donde los momentos magnéticos tienen la misma dirección. Además, presentan también un lazo de histéresis en la curva de inducción magnética (o de magnetización) en función del campo magnético aplicado, como el de la figura 11, donde se reconocen los elementos análogos al lazo de histéresis ferroeléctrico, estos son:  $M_{\max}$  es la magnetización de saturación,  $M_s$  es la magnetización espontánea,  $M_r$  es la remanente,  $H_c$  es el campo magnético coercitivo.

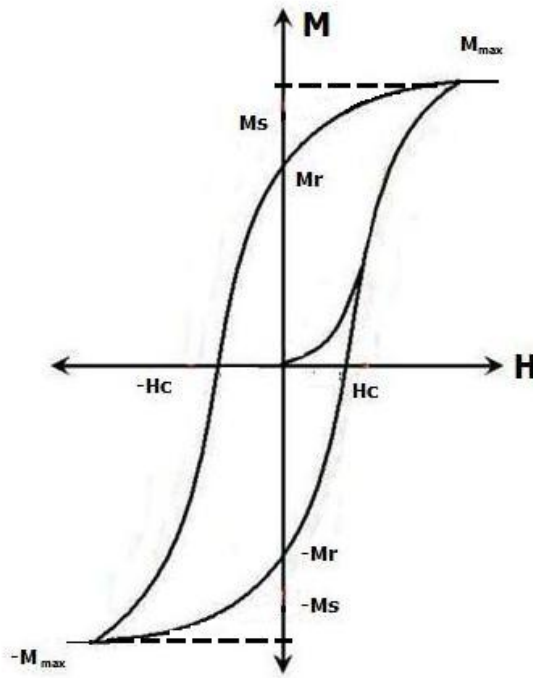


Figura 11. Un ciclo típico de histéresis de un ferromagnético.

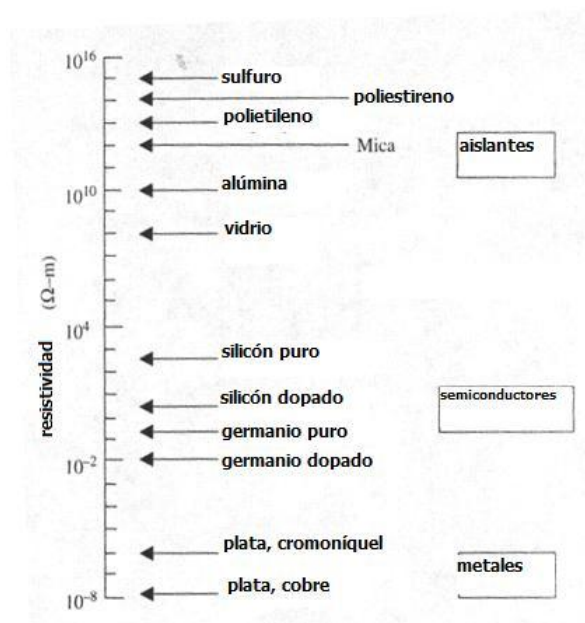
## II.6 Resistividad

La resistividad ( $\rho$ ) es una cantidad asociada al fenómeno de transporte de carga eléctrica. Los valores de la resistividad y la conductividad están en un intervalo de muchos órdenes de magnitud (Fig. 12). Para superconductores  $\rho=0$  por debajo de la temperatura crítica, y para metales comunes  $\rho \sim 10^{-12}$ - $10^{-8}$   $\Omega$  m. Para buenos aislantes  $\rho \sim 10^{12}$ - $10^{16}$   $\Omega$  m. Los semiconductores como el Si y el Ge andan típicamente en el intervalo  $10^{-2}$ - $10^2$   $\Omega$  m.

La resistividad eléctrica  $\rho$  expresada en  $\Omega$ m está dada por la expresión

$$\rho = \frac{VA}{IL} \quad (6)$$

donde la corriente  $I$  es medida en amperes, el voltaje  $V$  en volts, y las dimensiones  $A$  y  $L$  son en metros. Las técnicas simples involucran voltajes y corrientes que se miden a través de la muestra.



**Figura 12. Resistividad eléctrica de varios órdenes de magnitud para metales, semiconductores y aislantes (Newnham, 2005).**

## Capítulo III

---

### Materiales y métodos

---

En este capítulo se explica en detalle la técnica de erosión iónica, la cual fue utilizada para la obtención de las películas delgadas; se mencionan los diferentes métodos de caracterización cristalográfica, morfológica, análisis de grano, análisis elemental y de medición de espesores; también se explican los métodos usados para obtener los lazos de histéresis y medidas magnéticas.

### III.1 Obtención de las películas delgadas

#### III.1.1 Erosión iónica

La técnica de erosión iónica consiste en bombardear la superficie de un material con partículas energéticas ionizadas, las cuales al chocar con el sólido, y por transferencia de momento, expulsan el material con el que se elabora la película. La cantidad de material depositado queda determinada por las características del sólido bombardeado y por las propiedades de los iones incidentes, principalmente por su masa y energía.

El diagrama del equipo de erosión iónica se muestra en la figura 13 y consta de una cámara de alto vacío de acero inoxidable dentro de la cual se colocan dos electrodos entre los que se establece una diferencia de potencial del orden de los kilovolts.



**Figura 13. Proceso simple de erosión iónica.**

El procedimiento consiste en colocar el material que se desea erosionar, llamado *blanco*, en el cátodo, ya que es donde el flujo de iones chocará de manera preferencial, mientras que el substrato, que es donde se formará la película, se coloca sobre el ánodo. Inicialmente se crea un vacío de aproximadamente  $10^{-6}$  Torr en la cámara, en la que después se introduce un gas (argón, oxígeno, nitrógeno o una mezcla de ellos, entre otros), el cual resultará ionizado por la diferencia de potencial aplicado en los electrodos. El gas empleado comúnmente es argón debido a su masa atómica, es muy importante para generar la transferencia de momento con el blanco, además de que es un gas noble y por lo tanto no reacciona fácilmente con el material a depositar. La ionización se inicia con ayuda de los pocos electrones libres que pueda haber en el gas, los cuales adquieren suficiente energía del campo eléctrico aplicado para ionizar más átomos. Los iones generados por estas interacciones se aceleran hacia el cátodo, erosionando el material y creando electrones

secundarios que también adquieren energía del campo eléctrico para ionizar más átomos del gas, originando así un proceso de avalancha en el que se crea un plasma autosostenido a través del cual el material erosionado pasa a depositarse en el sustrato.

La erosión iónica se divide en dos tipos dependiendo del potencial al que ha sido sujeta, el primer tipo es el de corriente directa (DC) en el cual los electrones son acelerados en trayectorias rectas logrando ionizar al argón, mientras que el segundo es corriente alterna (AC) en la región de las radio frecuencias (RF) en el cual las trayectorias de los electrones para lograr la ionización del argón son de la forma sinusoidal debido al cambio de la polarización del potencial con una frecuencia de 13.56 MHz, teniendo una mayor trayectoria antes de ser extinguidos y por tanto provocando una mayor efectividad.

En la ionización por corriente directa, también llamada catódica o tipo dipolo, los electrones fácilmente alcanzan el ánodo, “extinguiéndose” y no participando más en el proceso de ionización. Este problema se reduce considerablemente si se aplica una diferencia de potencial de RF, porque cambia la dirección de los electrones conforme se cambia la polaridad del voltaje, con lo cual se disminuye su llegada a los electrodos y permite que sigan ionizando el gas, lo que aumenta la eficiencia del proceso, a tal grado que logra la erosión no sólo de metales, sino también de semiconductores y aislantes.

### **III.1.2 Erosión iónica empleando un magnetrón**

Para aumentar la eficiencia de erosión se colocan imanes debajo del blanco, con una geometría como la ilustrada en la figura 14, para que confinen a los electrones en regiones bien definidas, principalmente los secundarios, obligándolos a seguir trayectorias helicoidales alrededor de las líneas de campo magnético, aumentando el proceso de ionización cerca del blanco y resultando así una mayor eficiencia de erosión del material. La configuración del arreglo magnético mostrada en la figura 15 es conocida como magnetrón.





Figura 14. Esquema de un dispositivo de erosión iónica tipo magnetrón en régimen de RF.

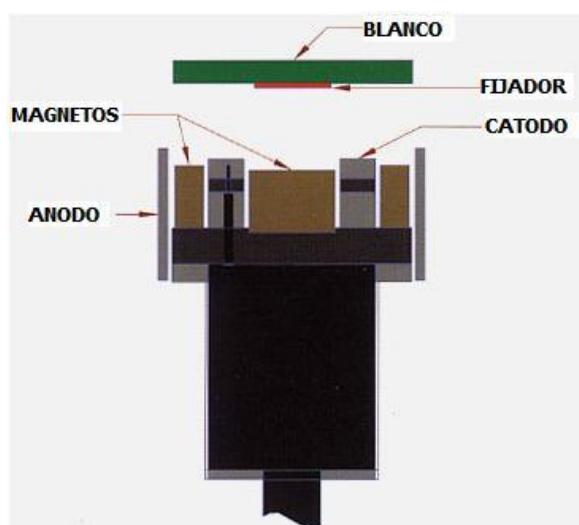
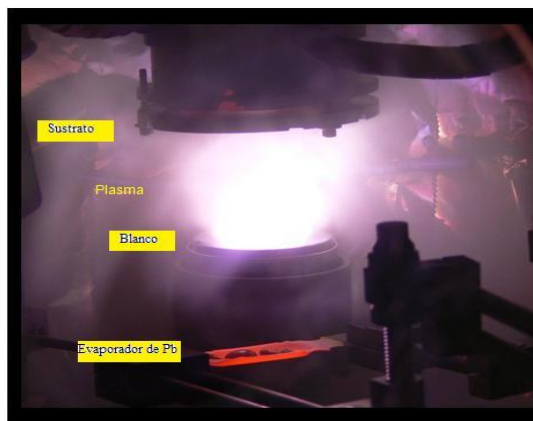


Figura 15. Corte transversal de un magnetrón.



**Figura 16. Fotografía que muestra el plasma en el proceso de erosión iónica y el evaporador donde se coloca el excedente de Pb.**

En este trabajo para colocar excedentes de iones de Pb en la cámara de erosión iónica que compensen las pérdidas de Pb durante el depósito de las películas, se utilizó un evaporador (Fig. 16) que es simplemente un bote de metal por el que se hace pasar una corriente suficientemente alta (200 amperes) para producir vapor de plomo.

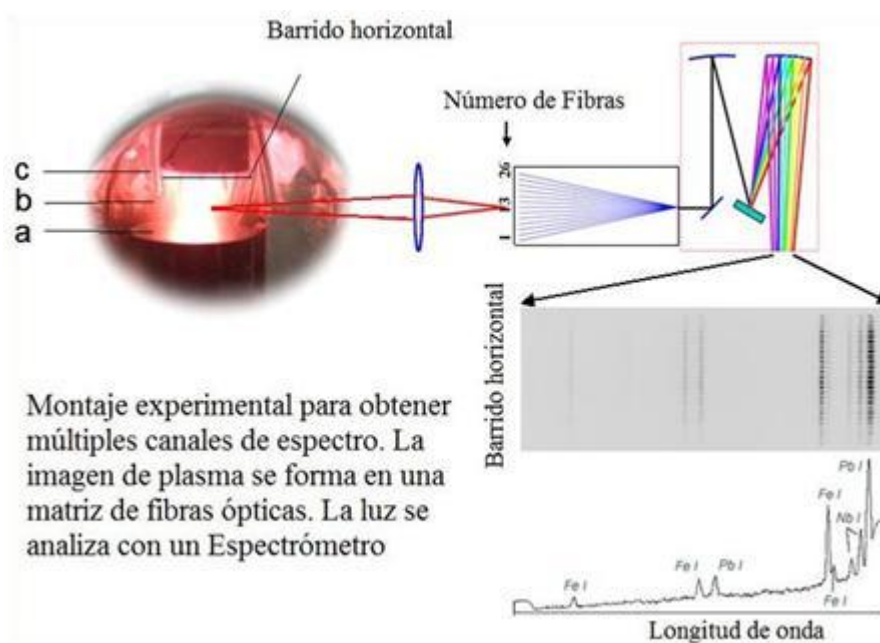
### **III.1.3 Espectroscopia óptica de plasma *in situ***

Para el control y optimización *in situ* de los diferentes parámetros que intervienen en el proceso de depósito, se empleó una técnica de espectroscopía óptica del plasma diseñado y construido en el CNyN por el Dr. Roberto Machorro Mejía.

La técnica de espectroscopía óptica aplicada al depósito de películas delgadas, consiste en recolectar la luz emitida por el plasma durante el depósito de la película. Una de las ventajas de esta técnica es que permite analizar las líneas de emisión de las especies atómicas que conforman el plasma para predecir el tipo de película resultante, aparte de ser una técnica no invasiva.

El arreglo experimental consta de un conjunto de 16 fibras ópticas arregladas en forma lineal, enfocadas por una lente, para coleccionar la luz emitida en una región del plasma desde

el blanco al sustrato. Las fibras son colocadas frente a una de las ventanillas de la cámara de erosión iónica (desde donde fue tomada la imagen de la Fig. 16), las cuales se conectan a un espectrómetro de campo (CHROMEX 500IS/SM), encargado de separar la luz emitida y resolverlo en longitudes de onda para ir monitoreando la intensidad de los elementos presentes en el plasma. Una vez que la luz es colectada por el espectrómetro, esta pasa a través de un CCD y por último a una computadora. La figura 17 muestra el arreglo experimental.



**Figura 17. Arreglo experimental de la técnica de espectroscopia óptica de plasma aplicada in situ.**

## III.2 Caracterización estructural, morfológica y análisis químico.

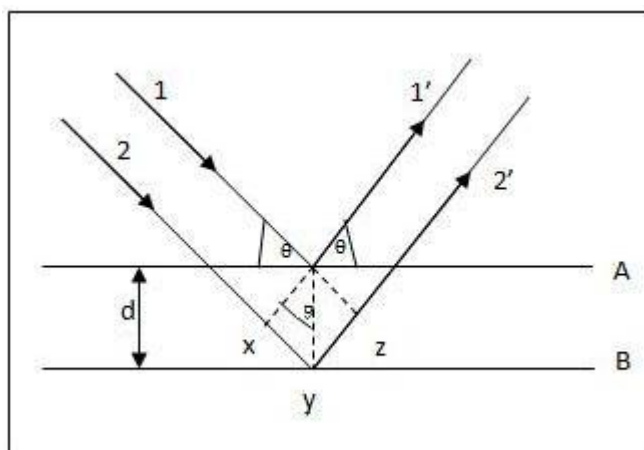
### III.2.1 Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X es como una huella digital de las sustancias analizadas y permite la identificación de la estructura cristalina de las mismas. Se usa en combinación con otras técnicas como las microscopias y espectroscopias para caracterizar a los materiales.

Los rayos X son radiación electromagnética de aproximadamente  $1\text{\AA}$  de longitud de onda. Se generan cuando partículas cargadas de altas energías colisionan con la materia. La resultante del espectro de rayos X tiene dos componentes: radiación blanca y longitudes de onda monocromáticas. Un haz de electrones es acelerado a 30kV hacia un blanco metálico (ánodo), generalmente de Cu. Los electrones incidentes tienen suficiente energía para arrancar electrones de las capas 1s del Cu (nivel K) con mayor frecuencia. Así un electrón en un orbital superior inmediatamente baja a ocupar la vacante, y la energía radiada de esa transición son los rayos X. Las transiciones de los niveles de energía más próximos producen dos longitudes de onda características  $K\alpha$  y  $K\beta$ ; la  $K\alpha$  ocurre más frecuentemente y es más intensa, por eso es la que se utiliza en los experimentos de difracción.

El fenómeno de difracción de rayos X se explica mediante la conocida ley de Bragg. La ley de Bragg considera a la difracción en cristales como una construcción de capas o planos tales que cada uno actúa como espejo semitransparente. Algunos de los rayos X son reflejados por un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo incidente, pero los restantes también son transmitidos para subsecuentemente ser reflejados por los planos subsiguientes.

La derivación de la Ley de Bragg se presenta a continuación utilizando la Fig. 18.



**Figura 18. Derivación de la Ley de Bragg  $2d \sin \theta = n\lambda$ .**

Dos haces de rayos X, 1 y 2 en la Fig. 18, son reflejados por planos adyacentes A y B, dentro del cristal y deseamos conocer bajo qué condiciones los haces 1' y 2' están en fase. El haz 22' ha viajado una distancia  $xyz$  extra comparado con el haz 11', y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia  $xyz$  debe ser igual a un número entero de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre los planos pares adyacentes  $d$  y el ángulo incidente, o ángulo de Bragg  $\theta$ , se relacionan con la distancia  $xy$  por

$$xy = yz = d \sin \theta \quad (8)$$

Entonces,

$$xyz = 2d \sin \theta \quad (9)$$

Pero si

$$xyz = n\lambda \quad (10)$$

Entonces la Ley de Bragg se expresa por la ecuación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (11)$$

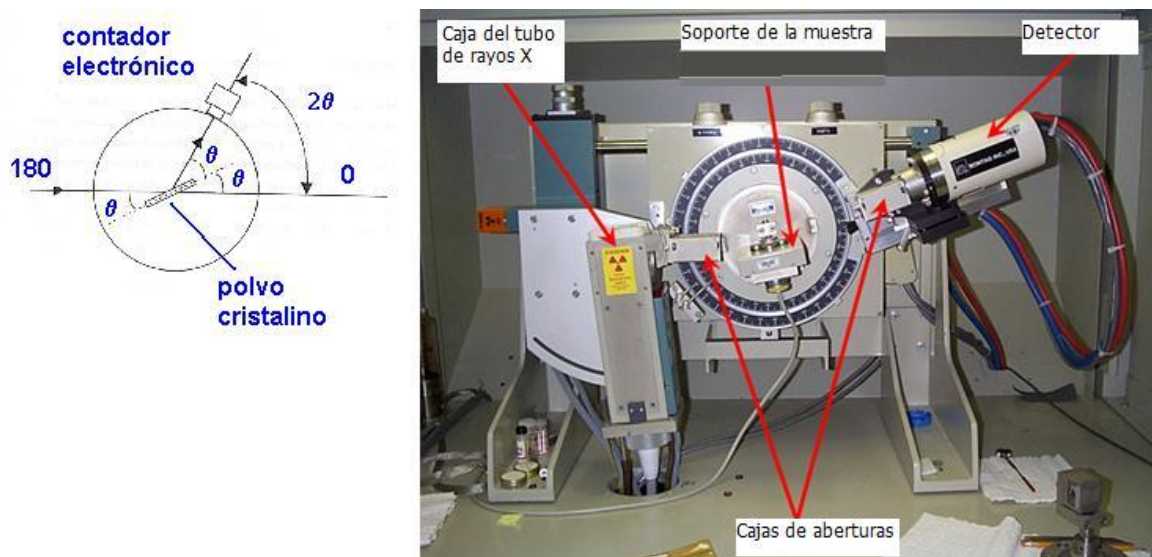
Cuando la Ley de Bragg se satisface, los haces reflejados están en fase y se produce interferencia constructiva. Pero si el ángulo incidente es distinto al ángulo de Bragg,

entonces los haces reflejados no están en fase y se produce interferencia parcial o totalmente destructiva.

### III.2.1.1 Método de difracción de rayos X

El difractómetro de rayos X que se usó en esta tesis es el Philips X'pert que utiliza la geometría de Bragg-Bretano  $\theta$ - $2\theta$  como se muestra en la Fig. 19. Un haz de rayos X constituido por las longitudes de onda  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  incide sobre la muestra la cual si es policristalina que idealmente, tiene cristales acomodados al azar en todas las orientaciones posibles. Para cada conjunto de planos, por lo menos algunos de los cristales pueden ser orientados en el ángulo de Bragg al haz incidente y es entonces cuando la difracción ocurre para estos cristales y planos correspondientes. Los haces difractados se detectan por medio de un detector móvil conectado a una computadora (difractómetro) como una función de  $2\theta$ .

Una vez obtenido el difractograma del equipo, se compara el difractograma con una biblioteca que contiene tarjetas detalladas de todos los compuestos.



**Figura 19. Método de difracción de rayos X y arreglo experimental de un difractómetro con la geometría de Bragg-Bretano  $\theta$ - $2\theta$ .**

## **III.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido MEB (SEM, por sus siglas en inglés de *Scanning Electron Microscopy*) se emplea para caracterizar la morfología y composición química de muestras sólidas. En ésta tesis se utilizó un equipo Jeol 5300JSM.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido, cuyo esquema puede apreciarse en la figura 20, se basa en la generación de electrones por efecto termo-iónico, a partir de un filamento de tungsteno. Dichos electrones se aceleran con potenciales de 1kV a 30kV volts y se hacen pasar a través de lentes magnéticas, condensador y objetivos, con el propósito de colimar el haz de electrones sobre la muestra. El fino haz de electrones puede barrer la muestra mediante bobinas deflectoras.

La interacción de los electrones con el material, que depende de la energía de los primeros y de las características del segundo, produce varias especies entre las que se encuentran electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos-X.

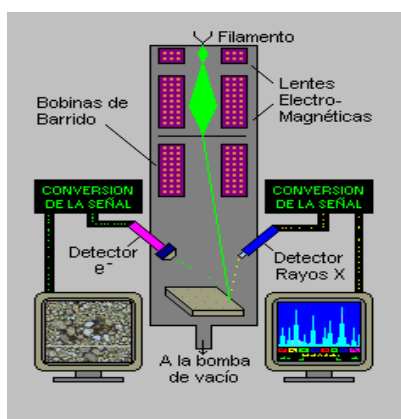
Tanto los electrones secundarios, producidos por los átomos de la muestra; como los retrodispersados, producto de las colisiones inelásticas del haz con la superficie, pueden captarse con un detector a un cierto ángulo, lo cual produce un voltaje de mayor o menor intensidad en función del número de electrones detectados. El número de electrones detectados depende del lugar del que provienen, esto es, los que provienen de las partes “altas” de la muestra llegan directamente al detector mientras que algunos de los electrones de las partes “bajas” pueden quedar atrapados en las mismas. Así entonces, la intensidad del voltaje, con la que se puede formar una imagen en claro-oscuros, se relaciona directamente con la topografía de la muestra.

### **III.2.2.1 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)**

Como se mencionó anteriormente en un MEB la interacción del haz de electrones con la muestra puede generar rayos-X. Para lograrlo se requiere acelerar los electrones con una energía típica de 5 KeV hasta 20 KeV. Los electrones incidentes tienen entonces suficiente energía para expulsar electrones de las capas interiores de los átomos. Con el fin de

minimizar la energía, electrones de las capas superiores decaen y ocupan los sitios anteriormente dejados, al mismo tiempo que liberan la energía excedente en forma de fotones con longitud de onda del orden de los rayos-X.

Los rayos-X son captados por un detector que discrimina su energía, la cual se puede relacionar con el elemento que les dio origen. De esta manera es posible determinar los elementos presentes en una muestra y da lugar a la conocida técnica de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés: Energy Dispersive Spectroscopy) la cual viene acoplada al MEB y permite evaluar la composición química de los materiales.



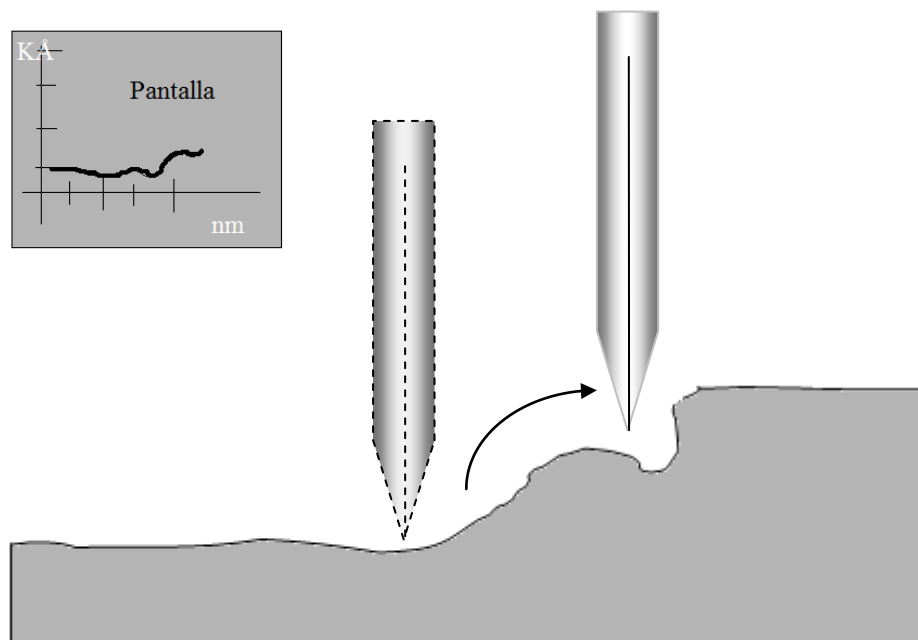
**Figura 20. Esquema del microscopio electrónico de barrido (MEB) acoplado con un espectrómetro de energía de dispersión de rayos X (EDS).**

### III.2.4 Perfilometría

La perfilometría es una técnica sencilla que se utiliza para poder conocer el grosor y el perfil superficial de las películas delgadas. Es necesario tener control del espesor, ya que es de gran relevancia para el estudio de las propiedades físicas de las películas delgadas. Esta técnica consiste en barrer la superficie de la muestra con una punta de diamante de  $2.5\mu\text{m}$  de radio. Cuando la punta se mueve verticalmente, su movimiento es sentido por medio de un piezoeléctrico que genera una señal de voltaje la cual es amplificada, digitalizada y se



transforma en datos que se grafican con un programa. Esta técnica normalmente puede registrar escalones que van desde los 100 Å a los 1310 kÅ, y puede barrer longitudes desde 50µm a 50mm. La figura 21 muestra un esquema del arreglo experimental del perfilómetro. En esta tesis se uso un perfilómetro VLSI modelo RAS-440 A.



**Figura 21. Esquema experimental del movimiento que realiza la punta de un perfilómetro al desplazarse sobre una superficie, y gráfica del desplazamiento vertical vs. longitud de barrido.**

### **III.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (EFX) y espectroscopia de electrones Auger (AES)**

Las técnicas de espectroscopia electrónica miden la energía cinética de los electrones que son emitidos de la materia como consecuencia del bombardeo con radiación electromagnética iónica o partículas de alta energía. Varios procesos tienen lugar cuando los átomos son expuestos a la radiación electromagnética muy especialmente de rayos X como se ilustra en la Fig. 22.

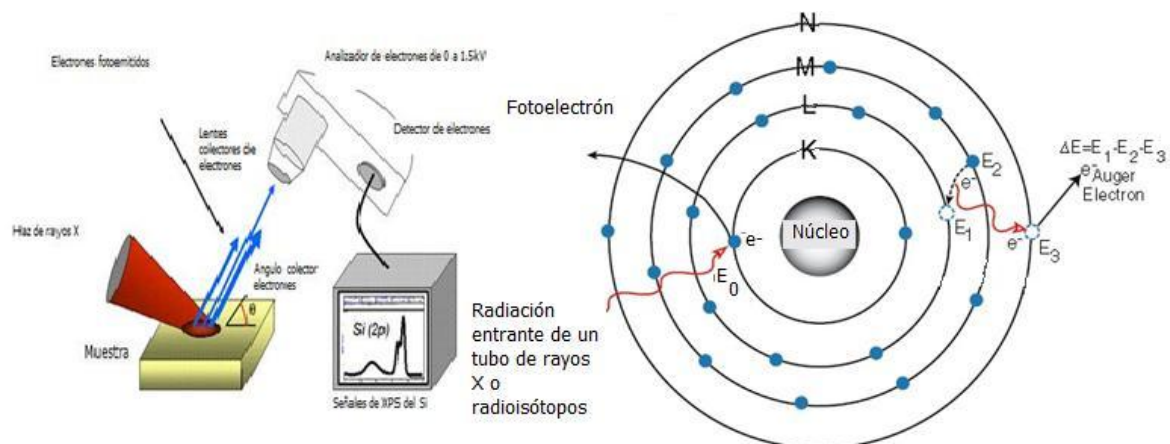
El más simple de los procesos es la extracción de un electrón ya sea de valencia o de una capa interna. La energía cinética,  $E$ , del electrón arrancado es igual a la diferencia entre la

energía,  $h\nu$ , de la radiación incidente y de la energía de enlace o potencial de ionización,  $E_b$ , del electrón, es decir  $E=h\nu-E_b$ . Para un átomo dado, es posible un rango de valores de  $E_b$ , correspondientes a la ionización de electrones de diferentes capas de valencia internas y externas, y estos valores de  $E_b$  son característicos de cada elemento. Cuando la radiación de ionización es de rayos X (radiación monocromática Mg  $K\alpha$  de 1254 eV o Al  $K\alpha$  de 1487 eV) a la técnica se le llama EFX.

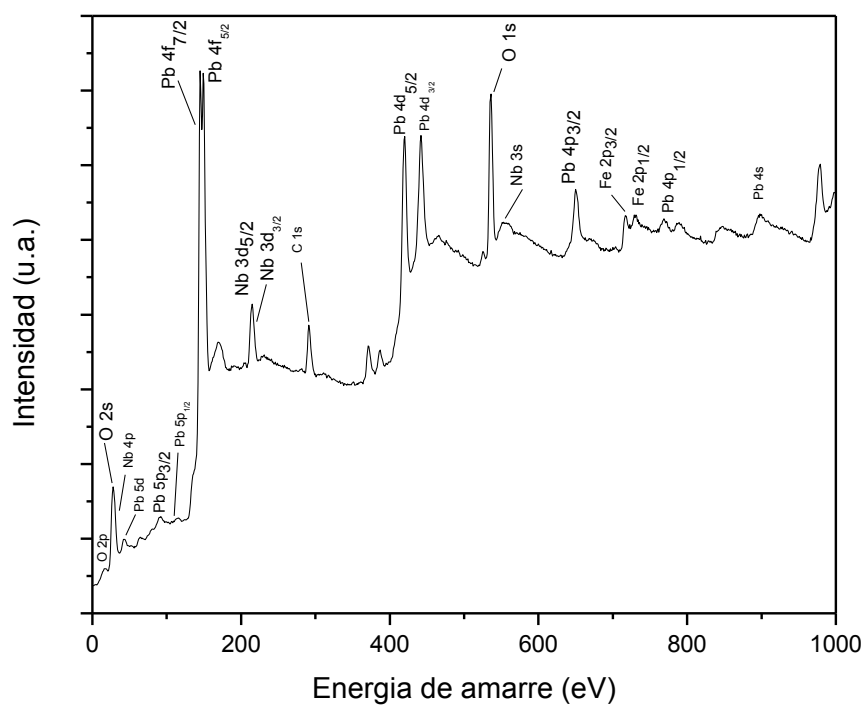
En el caso de AES, los electrones que son expulsados y detectados no son los electrones ionizados primarios, éstos producen un proceso secundario que involucra el decaimiento de los átomos ionizados de estados excitados a estados de energías más bajas.

Los electrones Auger, son generados, cuando un electrón es arrancado de una de las capas internas de un átomo, dejando un hueco o vacante, un electrón de un nivel de energía externo puede caer en esa vacante, resultando un exceso de energía. Este exceso de energía es liberado normalmente por la emisión de un fotón, la cual puede ser transferida a otro electrón, el cual es emitido por el átomo. La energía del electrón Auger corresponde a la diferencia entre la energía de transición electrónica primaria y la energía de ionización para la capa de la cual el electrón Auger fue emitido. Estos niveles electrónicos dependen del tipo de átomo y del ambiente químico en el cual se encontraba el átomo.

Un espectro EFX es generado graficando la medición de la intensidad del fotoelectrón como una función de  $E_b$ , como se muestra en la Fig. 23, que es el espectro XPS tomado con el filamento de Al  $K\alpha$  ( $h\nu=1486.6\text{eV}$ ) de una muestra de una película de PFN/SRO/Si(111). La Fig. 23 muestra líneas superpuestas causadas por la fuente de rayos X. La energía de enlace de estas líneas son características para cada elemento, y son la representación directa de las energías orbitales atómicas. Hay tablas publicadas de las energías de enlace de los fotoelectrones para todos los elementos que pueden ser usadas para identificar los picos del espectro EFX. También, se muestran la presencia de algunas líneas Auger las cuales son de gran importancia ya que pueden dar información acerca de la composición química de la muestra analizada. Los electrones Auger son independientes de la energía del fotón incidente.



**Figura 22. Esquema de la técnica de EFX y algunos de los procesos que ocurren cuando se bombardea una muestra con fotones de rayos X.**



**Figura 23. Espectro EFX de baja resolución de la película de PFN/SRO/Si(111).**

### III.2.6 Microscopia de fuerza atómica (MFA)

El microscopio de fuerza atómica (MFA) es un equipo que se basa en la interacción local entre una punta y la superficie de una muestra, proporcionando imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución. Por ello, el MFA es utilizado para caracterizar materiales y determinar sus propiedades físicas como: viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética. En este trabajo se utilizó un equipo MFA NanoScope III modelo NS3a.

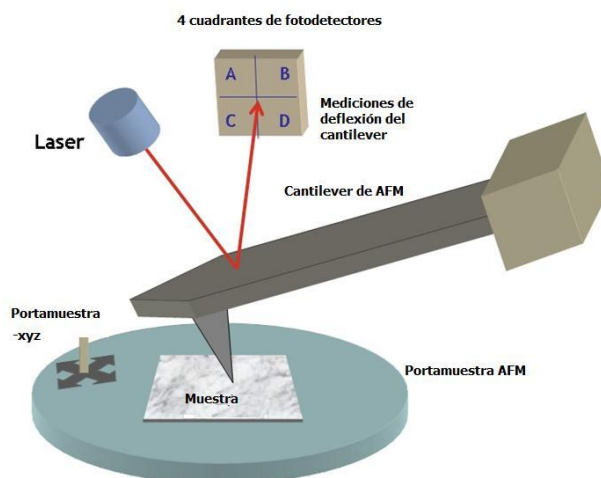
El MFA consta de 5 elementos principales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración (Fig. 24).

La punta se selecciona de acuerdo al tipo de muestra y a las propiedades que se desean analizar. Las puntas tienen un radio de curvatura de 5nm que se localiza al final de un cantiléver. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver.

Un detector mide esta deflexión mediante un haz láser que se refleja en la parte posterior del cantiléver para luego alcanzar un fotodetector. El fotodetector mide las diferencias en las intensidades de luz entre los fotodetectores superior e inferior, y luego lo convierte a voltaje. Esto ocurre a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra, usando mecanismos de retroalimentación electrónicos, que permiten a los rastreadores (escáneres) piezoeléctricos mantener la punta a una fuerza constante, para obtener información sobre la altura, o sobre la fuerza aplicada a la superficie de la muestra que se está examinando, generando una micrografía de la superficie. La fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantiléver es la fuerza de Van der Waals.

El escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones (tres grados de libertad) como respuesta de un voltaje aplicado a sus electrodos. Estos escáneres se caracterizan por su frecuencia de resonancia, su rango de barrido el cual depende del material piezoeléctrico, sus dimensiones y el voltaje aplicado; además, tienen un mayor intervalo de operación de  $\approx 100$  micras en movimiento lateral y  $\approx 10$  micras en movimiento vertical.

La resolución vertical del instrumento es de menos de 1nm, y permite distinguir tridimensionalmente la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces.



**Figura 24. Diagrama de un MFA.**

El MFA realiza dos tipos de medidas: imagen y fuerza. Se utiliza los modos principales de operación de acuerdo a las propiedades que se desean medir:

*Modo de contacto:* Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre la superficie.

*Modo de tapping:* Mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.

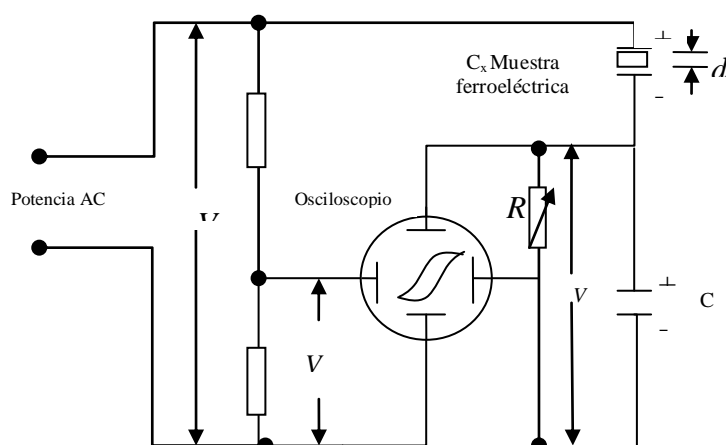
### III.3 Caracterización eléctrica y magnética

#### III.3.1. Histéresis eléctrica

Una importante característica de los materiales ferroeléctricos es el lazo de histéresis eléctrica (Fig. 10), es decir, la variación de la polarización  $\mathbf{P}$  como función del valor y sentido del campo eléctrico aplicado  $\mathbf{E}$ . Un lazo de histéresis eléctrica puede ser observado por medio de un circuito Sawyer-Tower (Fig. 25). Un voltaje alternante  $V$  es aplicado a través de un par de electrodos que están colocados o depositados sobre las superficies de una muestra ferroeléctrica  $C_x$  colocada entre las bornes horizontales de un osciloscopio; esta cantidad graficada sobre el eje horizontal es proporcional al campo a través de la muestra. Un capacitor lineal de referencia  $C_o$  es conectado en serie con la muestra  $C_x$ . El

voltaje a través de  $C_o$  es entonces proporcional a la polarización de la muestra  $C_x$ . Este voltaje es monitoreado por los bornes verticales del osciloscopio.

En ésta tesis se trabajó con un sistema automatizado de Radiant Technologies Precision LC, que opera en modo Sawyer-Tower o Virtual, con el cual se midieron los lazos de histéresis a diferentes voltajes máximos.



**Figura 25. Esquema del circuito de Sawyer-Tower.**



**Figura 26. Sistema Radiant Technologies Precision LC.**

### III.3.2 El magnetómetro PPMS

El PPMS del inglés “Physical Property Measurement System” o sistema de medición de propiedades físicas, fabricado por Quantum Design (QD) Ltd., ha sido diseñado para una intensiva caracterización de los materiales. Éste aparato consta de un diseño modular que permite al usuario realizar un amplio rango de mediciones magnéticas automáticas, eléctricas, térmicas y mecánicas en función de la temperatura y donde el campo magnético se controla de un modo muy preciso. Y así, el medio circundante a la muestra varía con campos magnéticos de rango de 0 hasta 9 Teslas y con temperaturas variables entre 1.9 K y 400 K.

Fundamentalmente en el PPMS se realizan las mediciones sobre las propiedades de electrotransporte en materiales, siendo las más difundidas las mediciones DC con la opción de resistividad. Por otro lado, la opción de transporte AC es aplicable a mediciones de efecto Hall, resistividad AC, seguimiento de curvas I-V y corrientes críticas.

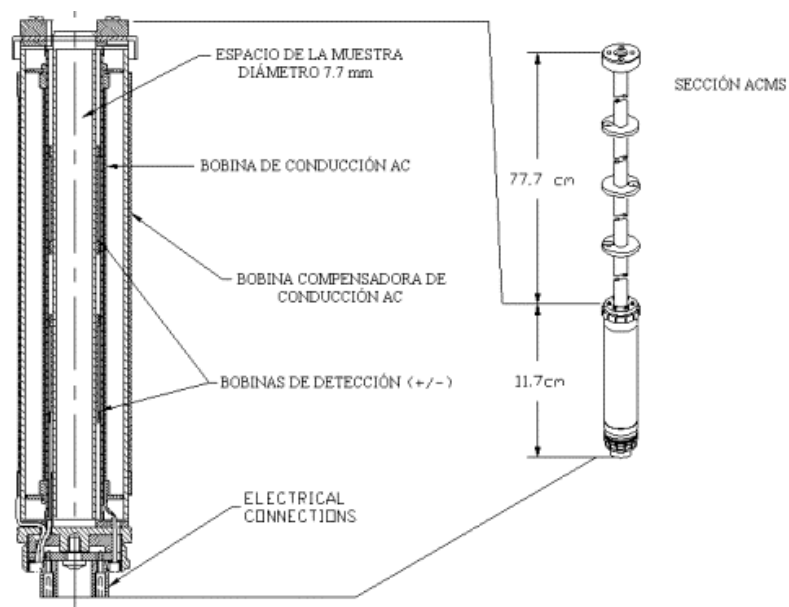
La descripción de los componentes físicos del PPMS engloba la parte instrumental a clasificar entre el funcionamiento general de cada componente y la parte del soporte de la muestra, es decir, la actividad de montaje experimental de las muestras y la lectura de datos. En general, el sistema instrumental esencial del QD PPMS consiste en una consola de control del PPMS en forma de cabina conteniendo la electrónica, el “dewar” o contenedor de aluminio del PPMS donde se almacena el He líquido y el ensamblaje de la sonda criogénica (Figura 27).

El “dewar” o contenedor de aluminio del PPMS tiene un depósito de helio líquido de 80 litros de capacidad y una camisa de nitrógeno líquido de 100 litros de capacidad. El intrincado diseño de la sonda criogénica incorpora el instrumental para el control de temperatura, el imán superconductor de hasta 9 Teslas, el medidor del nivel de helio, una amplia gama de conexiones eléctricas, líneas de gas y los conectores del “puck” (disco de soporte de la muestra). La consola de control electrónico del PPMS incluye en su cabina el controlador modelo 6000, el controlador del imán modelo 6700, el generador de corriente para el imán modelo Kepco y una bomba de vacío modelo Alcatel. Un ordenador verifica las operaciones automáticas de control y la recolección de los datos, mientras que la base

programática denominada MultiVu PPMS realiza las mediciones. Todas las componentes físicas del QD PPMS ocupan una dimensión de 4 m x 1.5 m de superficie.



**Figura 27. Las componentes físicas del sistema PPMS de Quantum Design.**



**Figura 28. La distribución del circuito de bobinas y la sección del ACMS del PPMS.**



La opción ACMS del inglés (“AC Measurement System”) o Sistema de Medición AC para el PPMS es a la vez un versátil magnetómetro DC y susceptómetro AC. La sección ACMS (Fig. 28) consta de bobinas de conducción y detección, termómetros y conexiones eléctricas propias de este sistema ACMS.

La sección se acopla directamente a la cámara de la muestra del PPMS y contiene un espacio de muestra que se halla dentro de la región de campo magnético uniforme del PPMS, de manera que tanto el campo DC como la temperatura puedan ser controlados por medio de métodos convencionales. La muestra se halla sujeta en el interior del circuito de bobinado de la sección situada al final de una delgada y rígida varilla o soporte de muestra.

La opción de susceptibilidad AC en el sistema ACMS añade un pequeño campo magnético alternante al inmenso campo magnético aplicado desde el imán superconductor del PPMS y mide la respuesta del momento magnético de la muestra, o en concreto su amplitud y fase. Por otro lado, el sistema ACMS nos informa de las componentes en fase y cuadratura de la respuesta de la muestra. Ciertamente, la amplitud registrada es la amplitud del cambio en el momento magnético  $dM$  y no un momento magnético absoluto. Para obtener la susceptibilidad AC, uno debe dividir la amplitud del cambio en momento por la amplitud del cambio del campo alternante  $dH$ , lo que nos daría  $X_{ac} = dM/dH$ . Consecuentemente, esta no sería la auténtica susceptibilidad, sino la pendiente local de la curva de magnetización  $M(H)$  de la muestra.

En la opción ACMS, las mediciones AC son aproximadamente tres órdenes de magnitud más sensitivas que las mediciones DC, de forma que por ejemplo en las muestras conductoras las señales son mucho mayores durante las mediciones AC.

## Capítulo IV

---

### Resultados del crecimiento de las películas delgadas

---

En la primera parte se muestran los resultados de los depósitos de los electrodos inferiores, en seguida los depósitos de pirocloro los cuales dan paso a los resultados de los depósitos de películas delgadas de PFN y por último los depósitos de los electrodos superiores.

#### IV.1 Electrodos inferiores

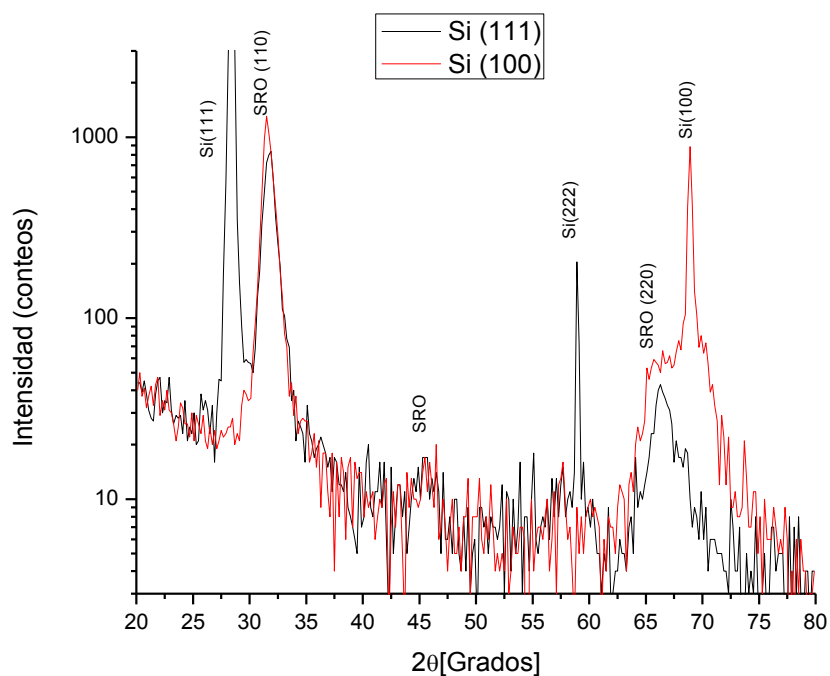
Con el objeto de caracterizar las películas delgadas de PFN es necesario fabricar capacitores en donde el dieléctrico es la película de PFN y sus electrodos son películas delgadas de materiales conductores, todo esto depositado sobre un sustrato conveniente.

Para los electrodos inferiores en el caso de sustratos de Si[(111) o (100)] se realizó el depósito de una película de SrRuO<sub>3</sub> (SRO) por el método de erosión iónica bajo el régimen de RF utilizando un blanco fabricado por el método de cerámica tradicional en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología . Se obtuvieron películas con alta textura (con diferentes orientaciones presentes) con orientación [110] como se muestra en los difractogramas de la Fig. 29 para los dos tipos de sustratos sin diferencias sustanciales en el crecimiento. Las condiciones del depósito optimizadas se resumen en la Tabla II.

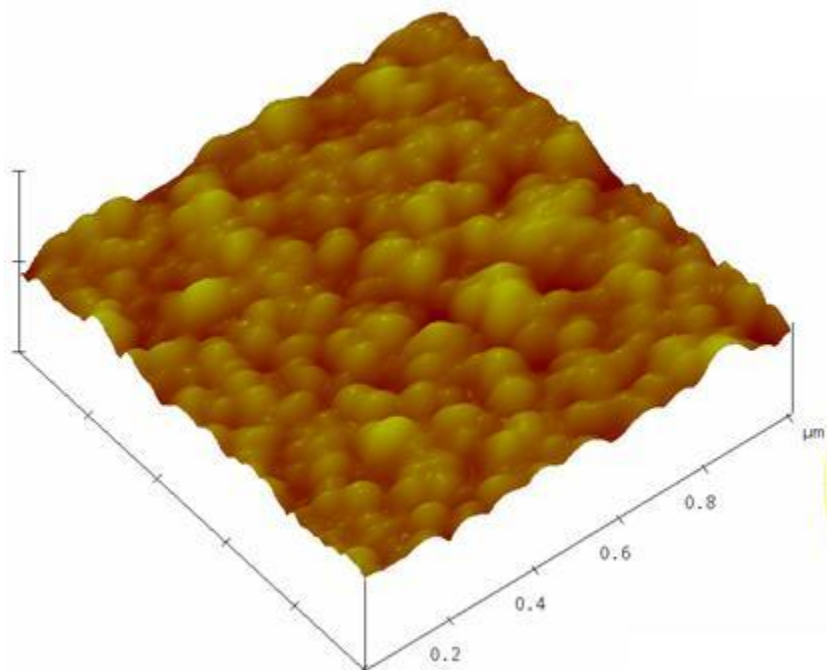
La Fig. 30 muestra una imagen representativa de MFA en 3D de la superficie del electrodo inferior de SRO. Analizando las imágenes obtenidas para diferentes muestras empleando el programa *Nanoscope III*, se determinó el tamaño de grano promedio de 90 nm y una rugosidad promedio (RMS) de 4 nm.

**Tabla II. Condiciones de depósito por erosión iónica de los electrodos inferiores de SRO.**

	Parámetros de depósito
<b>Tipos de sustrato</b>	Si[111] o Si[100]
<b>Blanco</b>	SrRuO <sub>3</sub>
<b>Presión base [<math>P_B</math>]</b>	$2.8 \times 10^{-5}$ Torr
<b>Distancia entre el blanco y el sustrato [<math>d_{BS}</math>]</b>	5 cm
<b>Temperatura del sustrato [<math>T_S</math>]</b>	700°C
<b>Potencia RF [<math>P_{RF}</math>]</b>	150 Watts
<b>Tiempo de depósito [<math>t_D</math>]</b>	3 horas
<b>Presiones parciales: - de Argón [<math>P_{pAr}</math>]</b>	10 m Torr



**Figura 29. Difractogramas de los electrodos inferiores de SRO sobre Si(111) y Si(100) crecidos por erosión iónica en RF.**



**Figura 30. Imagen de MFA en 3D del electrodo inferior SRO obtenido por erosión iónica en RF.**

## **IV.2 El pirocloro $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_{6.5}$**

Las primeras películas de  $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_6$  realizadas usando dos blancos, uno estequiométrico y otro fabricado con un 10% de exceso de  $\text{PbO}$  y sin emplear un evaporador adicional de  $\text{Pb}$ , presentaron gran pérdida de plomo, dando como resultado, películas con grandes cantidades de una fase secundaria con estructura de pirocloro. La fase de pirocloro obtenida resultó ser identificada como una fase cúbica no reportada en la literatura con la fórmula estequiométrica  $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_{6.5}$  isoestructural al compuesto  $\text{Pb}_2\text{FeWO}_{6.5}$ . Como puede notarse la composición química del pirocloro tiene la misma estequiometría que el PFN salvo el

exceso del 0.5 de oxígeno. De este modo, las películas de PFN no eran reproducibles, aun cuando se repitieron ciertas condiciones que ilustraron buenos resultados.

Una de las soluciones, para ver lo que pasaba, fue obtener los espectros de emisión del plasma e identificar las líneas de Fe I, Pb I y Ar I (como se observa en la figura 17), así como se colocaron trozos de Pb metálico encima del blanco para suplir las pérdidas de Pb y evitar la formación de la fase de pirocloro. Con ello, se tomaron los espectros de emisión cada 5 minutos en distintas condiciones del depósito; una vez que se identificaron las líneas de emisión que nos interesaban, y se obtuvieron la relación entre las intensidades del Pb I (405.78nm) y Fe I (404.59nm). De este estudio se obtuvo como resultado, que si el cociente entre las intensidades relativas del Pb y del Fe ( $I_{Pb}/I_{Fe}$ ) resulta menor a 4 se favorece la formación de la fase de pirocloro. Por el contrario, para obtener películas de PFN de alta calidad la relación  $I_{Pb}/I_{Fe}$  deber ser mayor que 4. De este estudio se concluyó, atendiendo a los resultados obtenidos, emplear el blanco de PFN fabricado con un 10% de exceso de PbO, tanto para la obtención de las películas de PFN como de pirocloro. De este modo, como resultado colateral de la investigación se procedió a la obtención de este nuevo compuesto pirocloro, para investigar sus características físicas y sus posibles aplicaciones futuras.

El primero paso que se realizó para obtener las películas de pirocloro fue el depósito de los electrodos inferiores: como óxido de titanio más platino (Pt/TiO<sub>x</sub>) y rutenato de estroncio (SrRuO<sub>3</sub>), sobre los sustratos de Si[(100) o (111)]. El óxido de titanio fue empleado como capa acopladora para garantizar la adherencia de la película de Pt. Las muestras se identificaron de la siguiente manera: para las de platino tenemos la muestra Pt/TiO<sub>x</sub>/Si(111), y Pt/TiO<sub>x</sub>/Si(100) y para las de rutenato de estroncio las muestras se denota por SRO/Si(111) y SRO/Si(100).

Cuando el sustrato y el blanco están dentro de la cámara y ésta se ha sellado, se enciende el sistema de vacío, para lograr por lo menos una presión de  $1.0 \times 10^{-5}$  Torr. Enseguida se ajusta el calefactor a 700°C y se espera a que llegue a esa temperatura. Se enciende el programa para la introducción de gases por medio del cual se controla el flujo/presión de gases que se necesita en la cámara, hasta obtener presiones parciales del Ar de 15mTorr y del Oxígeno de 3mTorr. Se enciende la fuente de RF a 200Watts. Se abre el obturador y así

comienza el depósito por un tiempo de 1.5 hrs . En cada caso el depósito fue monitoreado con el espectrofotómetro. Las condiciones de depósito de pirocloro se muestran en la Tabla III.

Para estas muestras no se encendió el evaporador ya que en las películas de pirocloro no es necesario agregar Pb aparte del aportado por el blanco. El depósito se mantuvo durante 1.5 hrs. La evolución cristalina de las muestras y la optimización de parámetros para los procesos de depósito se evaluaron por DRX, SEM y EDS. Los electrodos superiores de Pt fueron depositados por erosión iónica en régimen DC, colocando una mascarilla sobre la película, que permitió obtener áreas circulares pequeñas y aisladas eléctricamente, con el fin de hacer mediciones dieléctricas, en función de la frecuencia. Una comparación de los resultados de cada muestra se presenta a continuación.

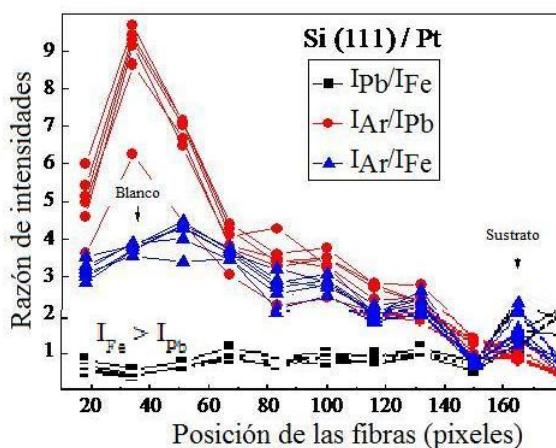
**Tabla III. Condiciones de depósito para la obtención de las películas de pirocloro por erosión iónica en RF.**

	<b>Parámetros de depósito</b>
<b>Tipos de sustrato</b>	Si[111] o Si[100] con electrodos inferiores de Pt o SrRuO <sub>3</sub>
<b>Blanco</b>	PFN+10%PbO
<b>Presión base [<math>P_B</math>]</b>	$1.0 \times 10^{-5}$ Torr
<b>Distancia entre el blanco y el sustrato [<math>d_{BS}</math>]</b>	5 cm
<b>Temperatura del sustrato [<math>T_S</math>]</b>	700°C
<b>Potencia RF [<math>P_{RF}</math>]</b>	200 Watts
<b>Tiempo de depósito [<math>t_D</math>]</b>	1.5 horas
<b>Presiones parciales:</b> - de Oxígeno [ $P_{pOx}$ ] - de Argón [ $P_{pAr}$ ]	3 m Torr 15 m Torr
<b>Electrodo superior</b>	Pt

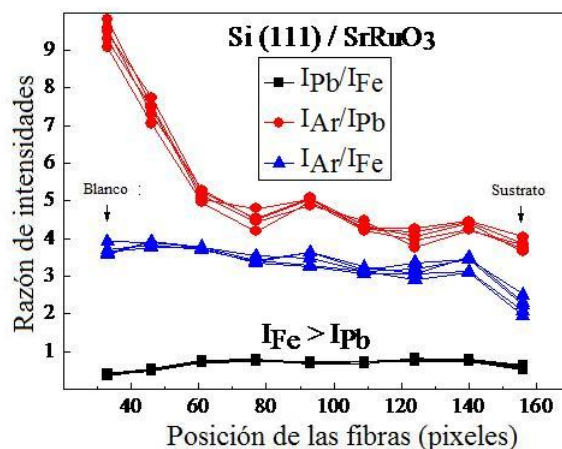
## IV.2.1 Resultados parciales sobre las películas de pirocloro

El seguimiento del depósito por medio de espectroscopía óptica de plasma *in situ* se muestra en la Fig. 31 para la muestra Pt/TiO<sub>x</sub>/Si(111) y en la Fig. 32 para la muestra SRO/Si(111). En ambas figuras se puede observar que la razón de  $I_{Pb}/I_{Fe}$  se mantiene casi constante en toda la región del plasma; siendo ligeramente menor que 1.

Esto es de gran importancia para la formación de la fase pirocloro la cual está asociada al déficit de Pb durante el crecimiento.



**Figura 31.** Razón de intensidades de las líneas espectrales del Ar, Pb y Fe de la muestra de pirocloro sobre Pt/TiO<sub>x</sub>/Si(111).

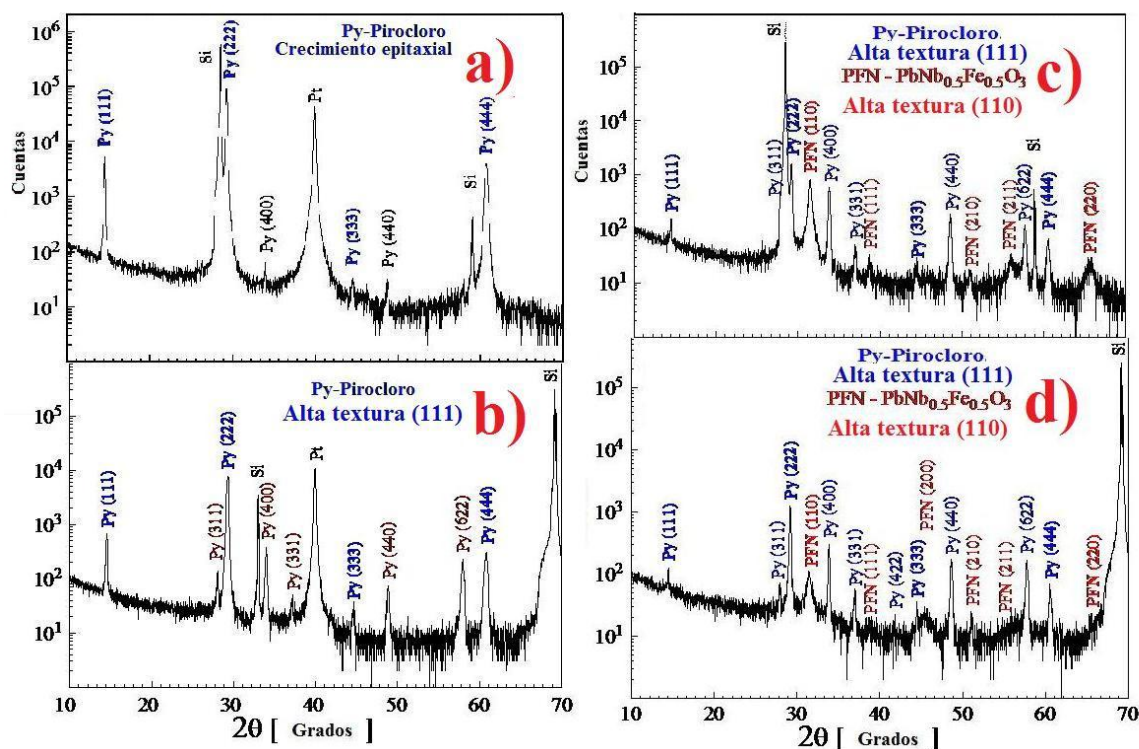


**Figura 32. Razón de intensidades de las líneas espectrales del Ar, Pb y Fe de la muestra de pirocloro sobre SRO/Si(111).**

La caracterización por DRX de los depósitos se muestra en la Fig. 33, correspondientes a muestras representativas de Pt/TiO<sub>x</sub>/Si(111), Pt/TiO<sub>x</sub>/Si(100), SrRuO<sub>3</sub>/Si(111) y SrRuO<sub>3</sub>/Si(100) respectivamente. En la Fig. 33 (a) se observa que la película delgada es puramente de pirocloro texturado sin rastros de PFN caracterizada con una alta textura con orientación cristalográfica [111] tendiendo a un crecimiento epitaxial donde se aprecia la influencia tanto de la orientación [111] del Pt como del sustrato de Si empleado. En la Fig. 33 (b) exhibe que la película de pirocloro además de presentar una alta textura de orientación [111] se observa en menor medida una segunda orientación preferencial correspondiente a la dirección [100] lo cual pudiera ser debido a la influencia de la orientación [100] del silicio en regiones donde el Pt pudiera haber adquirido esta orientación. En el espectro de la muestra de SRO/Si(100) (Fig. 33 (c)) se observan crecimientos de pirocloro y PFN, ambos con alta textura de orientaciones preferenciales (111) y (100) respectivamente, indicando que la orientación (110) del electrodo inferior SrRuO<sub>3</sub> ayuda al crecimiento de PFN con alta textura y de orientación (110). Para la muestra SRO/Si(100) en la Fig. 33 (d) se observa una pérdida de la textura exhibiendo una mayor policristalinidad.



Concluyendo, se considera que el crecimiento de pirocloro se favorece en sustratos de Pt/Si, y el de PFN en sustratos de SRO/Si. Ambos depósitos se desarrollan mejor cuando se utilizan las obleas de Si (111).

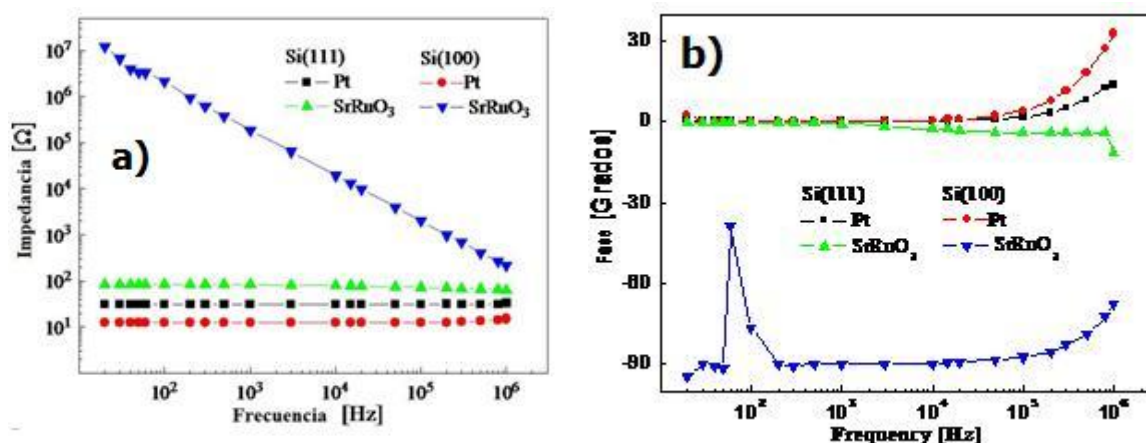


**Figura 33. Espectros de DRX de las películas de pirocloro crecidos sobre los sustratos: a) Pt/TiO/Si(111), b) Pt/TiO/Si(100), c) SRO/Si(111), d) SRO/Si(100).**

Con el objetivo de determinar las propiedades eléctricas de las películas obtenidas, medidas del módulo de la impedancia y la fase fueron realizadas como función de la frecuencia a temperatura ambiente. La Fig. 34 muestra la respuesta en frecuencia de la impedancia y la fase de las muestras de pirocloro. Para esta medida se empleó un puente LCR Agilent E4980A.

Como puede notarse, las películas delgadas Pt/TiO<sub>x</sub>/Si(111), Pt/TiO<sub>x</sub>/Si(100), SRO/Si(111), caracterizadas por una alta presencia de la fase de pirocloro, muestran una baja impedancia (decenas de ohms) de valor constante, en todo el intervalo de frecuencias Fig. 34. Esto indica un comportamiento cercano a un óxido conductor donde cabe mencionar que en

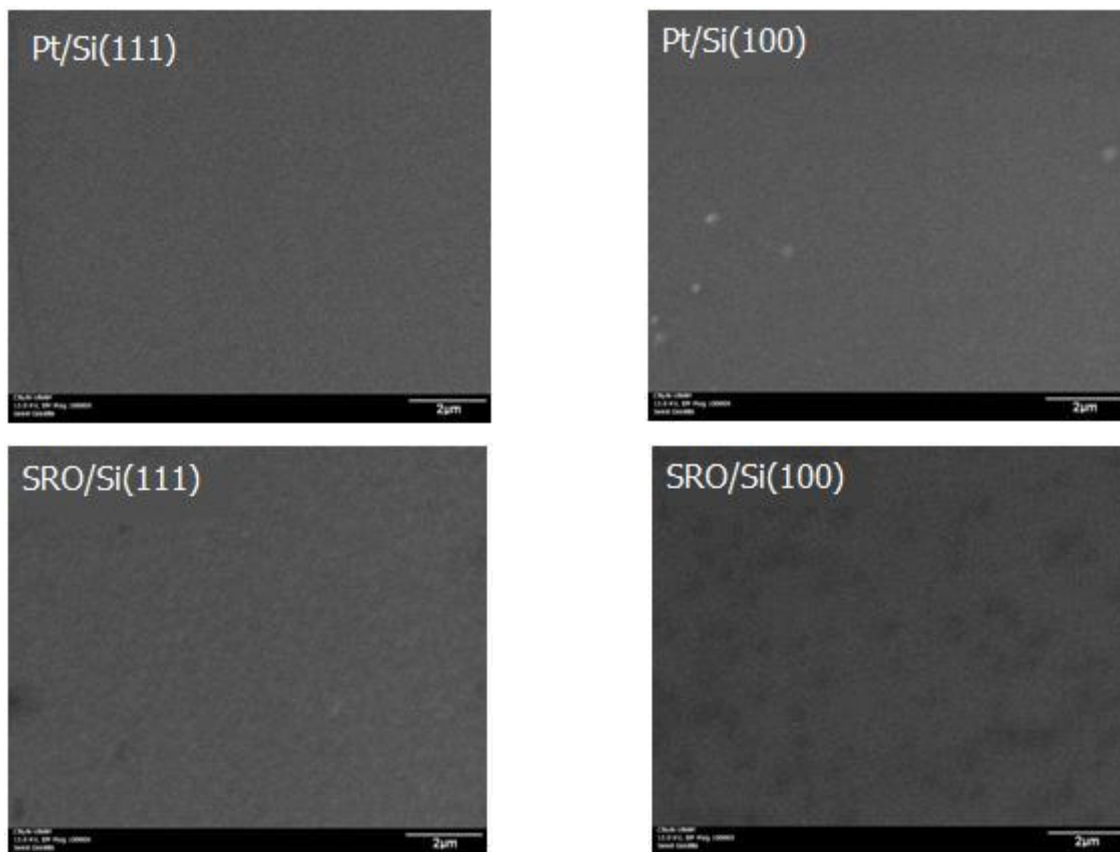
estas películas delgadas está presente la fase de pirocloro. Por su parte la película delgada SRO/Si(100), la cual por DRX exhibe crecimiento de PFN, muestra un comportamiento de dieléctrico en la gráfica de impedancia vs frecuencia. Esto sugiere que el compuesto pirocloro puede ser utilizado como un acoplador (buffer) en aplicaciones futuras y muy probablemente como electrodo inferior o superior, más si este es dopado convenientemente de modo que aumente su conductividad. El comportamiento de la impedancia indica a su vez un buen crecimiento homogéneo en todas las muestras indicando la ausencia de efectos de frontera correspondientes con la buena calidad estructural exhibida por las películas en los espectros de DRX.



**Figura 34. Caracterización dieléctrica mediante mediciones de impedancia (a) y fase (b) en función de la frecuencia de las muestras Pt/TiO<sub>x</sub>/Si(111), Pt/TiO<sub>x</sub>/Si(100), SRO/Si(111) y SRO/Si(100).**

Las micrografías de la Fig. 35, en correspondencia con lo observado en los difractogramas de la Fig. 33, muestran que el crecimiento de pirocloro sobre electrodos inferiores de Pt en sustratos de Si(111) o Si(100) son mucho menos rugosas que en el caso del crecimiento de pirocloro sobre electrodos inferiores de SRO en sustratos de Si(111) o Si(100). Mientras un buen crecimiento epitaxial o de alta textura de películas delgadas de pirocloro se obtiene sobre sustratos de Pt/Si, el crecimiento de PFN se ve favorecido sobre sustratos de SRO/Si. A partir de estos resultados, se encontró que para obtener películas delgadas de una sola

fase de PFN altamente texturadas deberían emplearse sustratos de SRO/Si y donde el plasma debería ser enriquecido con átomos de Pb para evadir la formación de la fase pirocloro.



**Figura 35. Micrografías representativas de las películas delgadas de pirocloro crecidas sobre a) Pt/TiO/Si(111), b) Pt/TiO/Si(100), c) SRO/Si(111), d) SRO/Si(100).**

### **IV.3 Películas delgadas de $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$**

Las películas delgadas de PFN se depositaron mediante la técnica de erosión iónica en régimen de RF utilizando un blanco de PFN con un 10% adicional de PbO. El plasma se enriqueció con Pb metálico colocado en un evaporador para compensar las pérdidas de Pb por su alta volatilidad y así evitar la formación de pirocloro. Para controlar el contenido de Pb en el plasma durante el depósito se optimiza la corriente necesaria para mantener la tasa

de evaporación de Pb adecuada, y para la cual se fue monitoreando mediante la técnica de espectroscopía óptica de plasma *in situ*. Se utilizaron sustratos de SRO/Si[(100) o (111)]. Las condiciones del depósito se resumen en la Tabla IV. Como resultado de los estudios anteriores estableciendo las condiciones de la Tabla IV, se determinó limpiar la superficie del blanco antes de cada depósito.

**Tabla IV. Condiciones de depósito para las películas de PFN obtenidas por erosión iónica en RF.**

	<b>Parámetros de depósito</b>
<b>Tipos de sustrato</b>	Si[111] o Si[100] con electrodos inferiores de SrRuO <sub>3</sub>
<b>Blanco</b>	PFN+10%PbO +Pb (evaporador)
<b>Presión base [<math>P_B</math>]</b>	$2.8 \times 10^{-5}$ Torr
<b>Distancia entre el blanco y el sustrato [<math>d_{BS}</math>]</b>	5 cm
<b>Temperatura del sustrato [<math>T_S</math>]</b>	700°C
<b>Potencia RF [<math>P_{RF}</math>]</b>	200 Watts
<b>Tiempo de depósito [<math>t_D</math>]</b>	15, 30, 45, 60, 90 minutos
<b>Presión parcial de Argón [<math>P_{pAr}</math>]</b>	15 m Torr
<b>Electrodo superior</b>	Au

### IV.3.1 Análisis de las películas por difracción de rayos X

Se realizaron 20 depósitos de PFN por el método de erosión iónica a diferentes tiempos de depósito de 15, 30, 45, 60 y 90 minutos. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos a temperatura ambiente correspondientes a cada tiempo de depósito y para los sustratos (100) y (111) se muestran en las figuras 35, 36, 37, 38 y 39 respectivamente. Cabe mencionar que

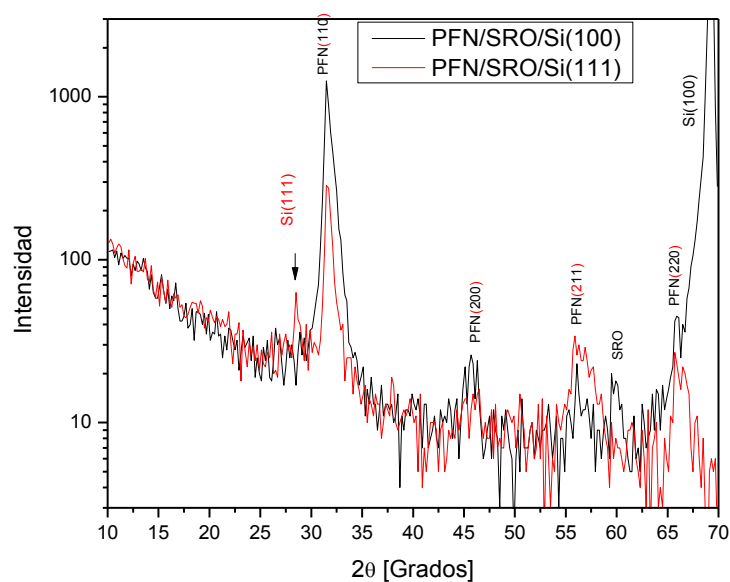
el eje vertical de la intensidad de dichos difractogramas está en escala logarítmica para mostrar todas las señales presentes. Después de haber analizado por perfilometría el espesor de las películas delgadas se terminó que el depósito de PFN ocurre a una tasa promedio de 3nm por minuto.

De las figuras 36 a 40 se observan los difractogramas correspondientes a los depósitos de PFN de distintos tiempos de depósito, en los cuales claramente se observa una dirección preferencial de crecimiento del PFN en la orientación cristalográfica (110). También se observa que el pico de esta orientación (110) va aumentando de intensidad mientras se aumenta el grosor (tiempo de depósito) de la película; de igual manera sucede con las orientaciones de la familia (100), las cuales aumentan de intensidad cuando se aumenta el grosor. En todos los depósitos no se observó a partir de los difractogramas ni la presencia de fases secundarias así como de la fase de pirocloro.

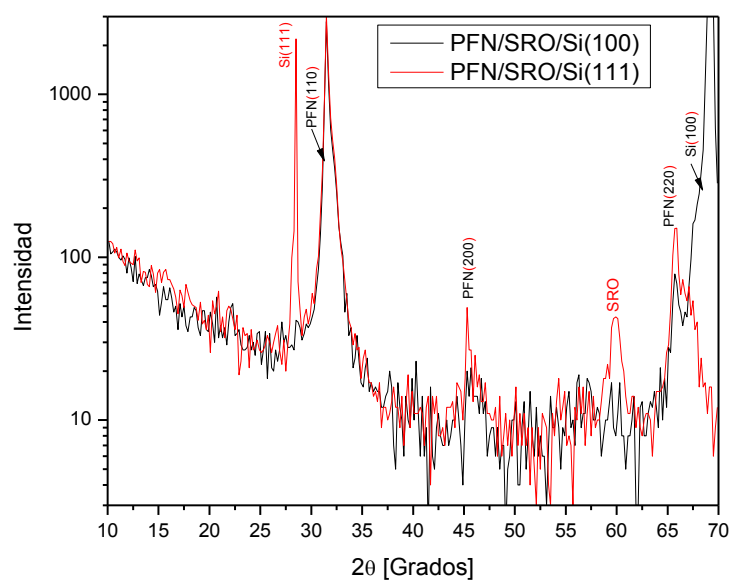
En la Fig. 40, se presentan los resultados de DRX para las muestras de PFN depositadas sobre SRO/Si (100) a los diferentes tiempos de depósito. Se observa que todas las muestras son altamente texturadas, de buena calidad, y fuertemente orientadas en la dirección cristalográfica (110) del PFN. El grado de policristalinidad para la muestra de 45 minutos pudiera ser probablemente por fluctuación del plasma debido a cambios en la electrónica o a la posición de la muestra apartada de la zona central del plasma.

En la Fig. 41 se muestra el resultado de difracción de rayos X para los depósitos sobre los sustratos de Si (111) para diferentes tiempos de depósito, observándose que el crecimiento del PFN es de alta textura en la dirección (110).

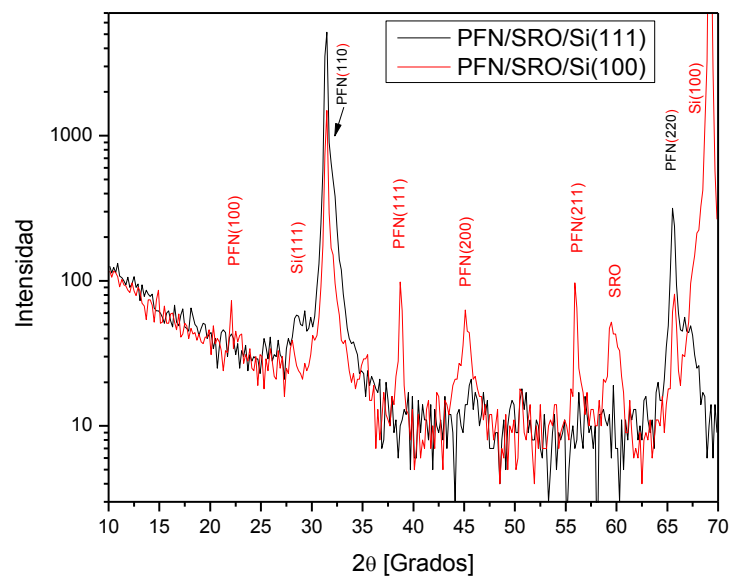
De los difractogramas de las Figs. 40 y 41, se muestra que no hay diferencias apreciables en la respuesta cristalina para cada uno de los dos sustratos SRO/Si (100) o SRO/Si(111). La orientación preferencial característica de todas las películas de PFN puede ser resultado de que la orientación del crecimiento del PFN replique la orientación del SRO por afinidad entre sus parámetros de red. A futuro se pudiera estudiar el control de crecimiento el SRO con diferentes orientaciones cristalográficas y por tanto determinar su influencia en la orientación de las películas de PFN. Como recomendación, proponemos emplear sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  con diferentes orientaciones.



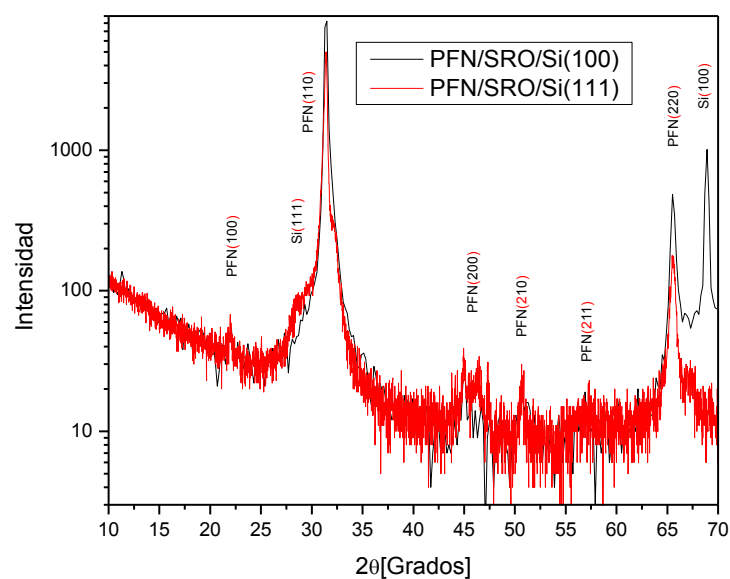
**Figura 36. Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN durante 15 minutos (45 nm) sobre SRO/Si[(100) o (111)].**



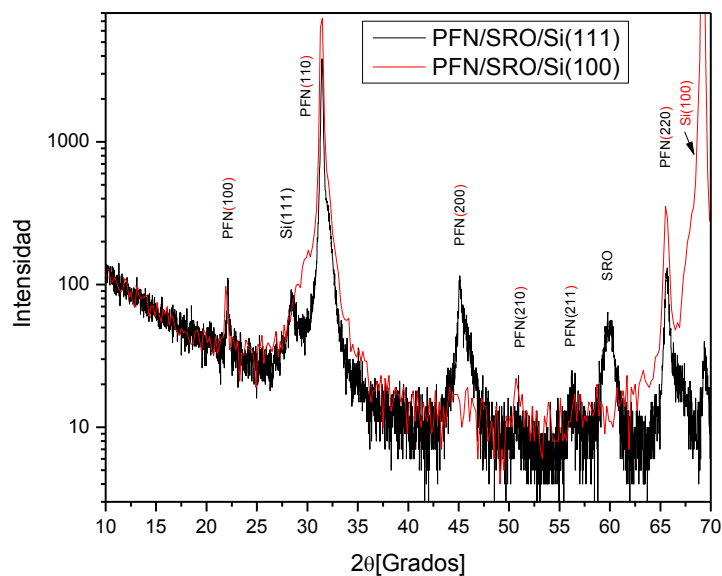
**Figura 37. Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN durante 30 minutos (90 nm) sobre SRO/Si(100) o (111).**



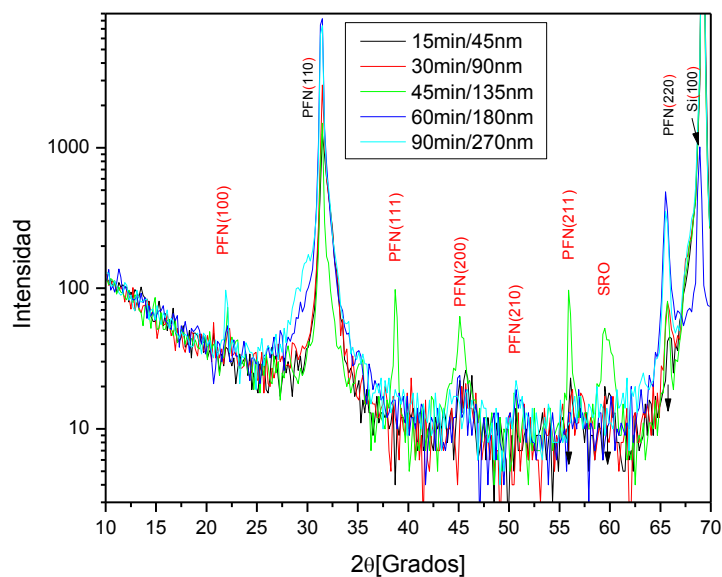
**Figura 38. Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN durante 45 minutos (135 nm) sobre SRO/ Si(100) o (111).**



**Figura 39. Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN durante de 60 minutos (180 nm) sobre SRO/Si(100) o (111).**

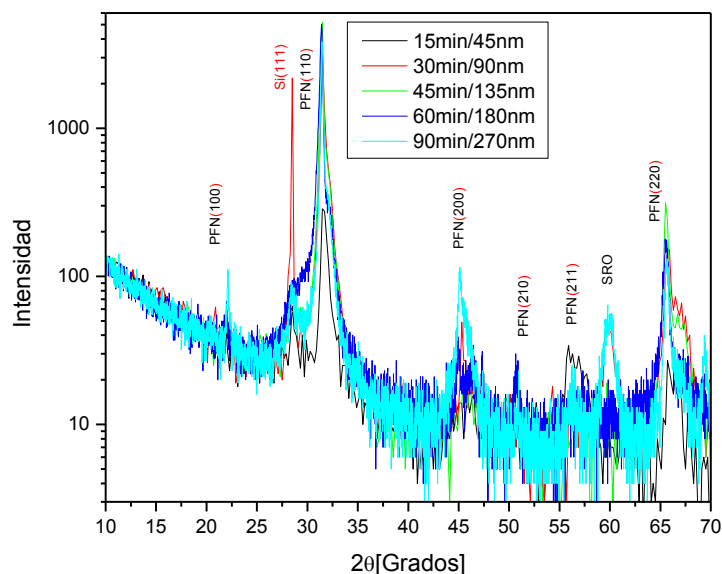


**Figura 40. Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN durante 90 minutos (270 nm) sobre sustratos de SRO/Si(100) o (111).**



**Figura 41. Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN sobre sustratos SRO/Si(100) obtenidos a diferentes valores de tiempos de depósito. Se destacan los espesores en cada caso.**





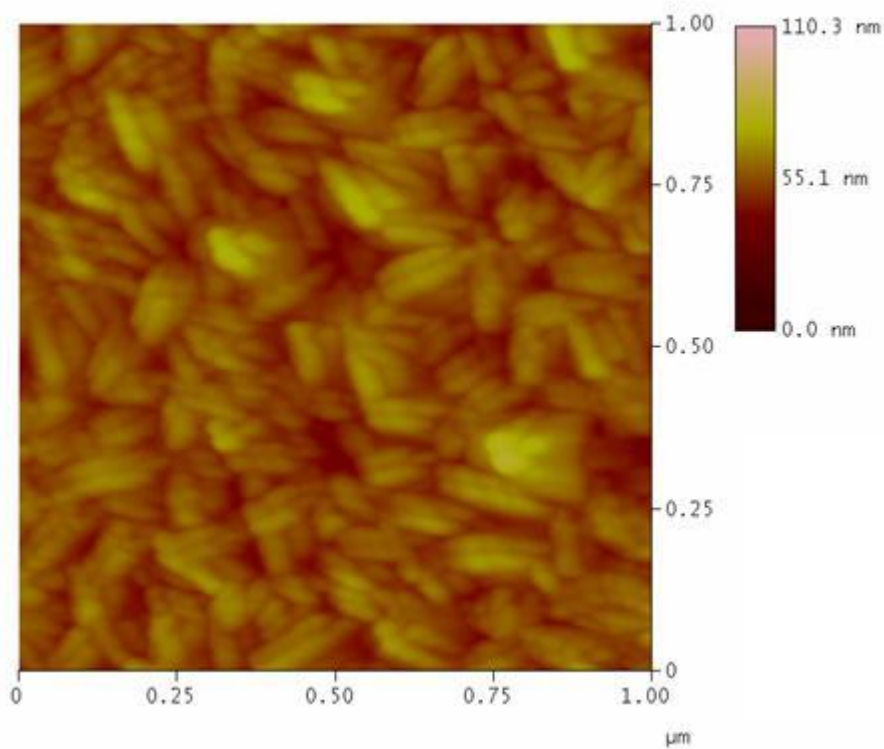
**Figura 42. Difractograma correspondiente a los depósitos de PFN sobre sustratos de SRO/Si(111) obtenidos a diferentes valores de tiempos de depósito. Se destacan los espesores en cada caso.**

### IV.3.2 Análisis de la estructura superficial por MFA

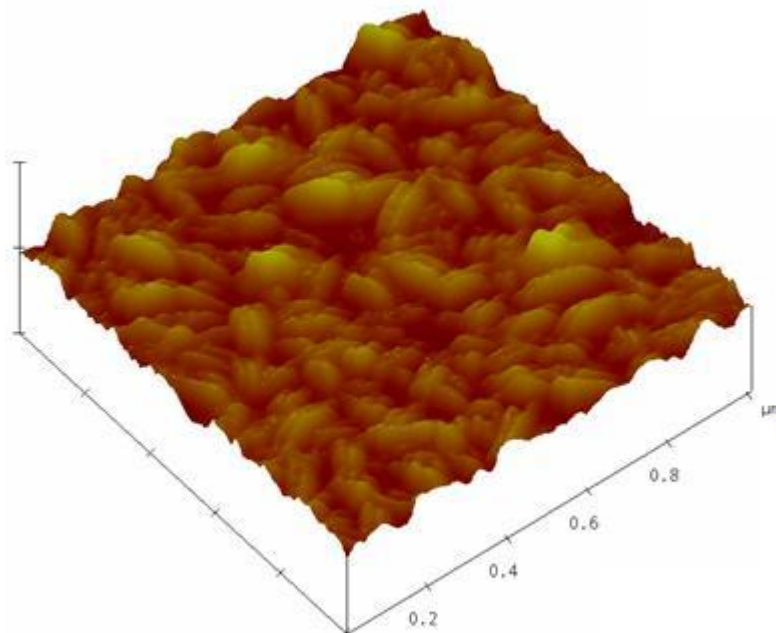
La superficie de todas las muestras de las películas delgadas de PFN obtenidos sobre los sustratos SRO/Si[(100) o (111)] a diferentes tiempos de depósito fue analizada por microscopía de fuerza atómica. Imágenes representativas en 2D y 3D obtenidas para la película de PFN crecida durante 60 minutos sobre SRO/Si(100) se ilustran en las figuras 43 y 44. Por medio del programa *NanoscopeIII* se analizaron las imágenes de MFA para determinar los valores de tamaño de grano y rugosidad de la estructura superficial de las películas delgadas. En la Tabla V se muestra el resumen de los tamaños de granos y la rugosidad de todas las películas de PFN/SRO/Si.

**Tabla V. Resumen de las medidas de tamaño de grano y rugosidad de las películas de PFN sobre SRO/Si crecidas a una temperatura de 700°C y a diferentes tiempos de depósito.**

Sustrato	Tiempo depósito(min)/ espesores(nm)	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad (nm)
SRO/Si(100)	15/45	113	2.9
	30/90	128	4.6
	45/135	132	6
	60/180	62	2.6
	90/270	82	2.2
SRO/Si(111)	30/90	70	2
	45/135	101	2.1
	60/180	109	1.3
	90/270	78	2.2



**Figura 43. Imagen de MFA en 2D de la superficie de una película delgada de PFN obtenida a un tiempo de depósito de 60 minutos sobre SRO/Si(100).**

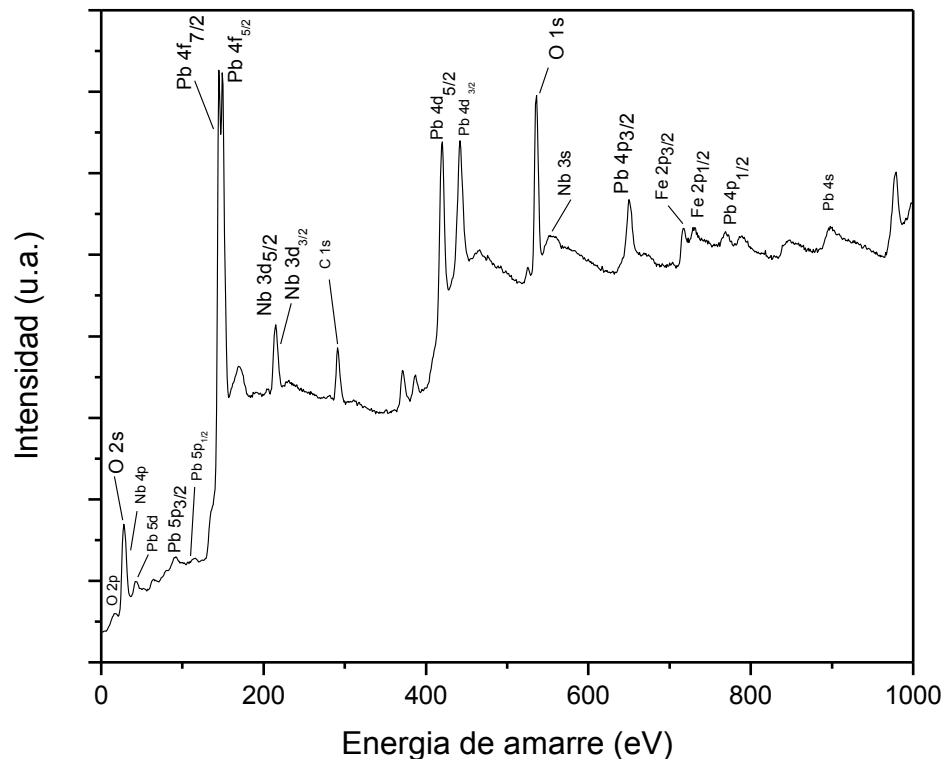


**Figura 44. Imagen de MFA en 3D de la superficie de una película delgada de PFN obtenida a un tiempo de depósito de 60 minutos sobre SRO/Si(100).**

Como puede apreciarse en la figura 44, los granos crecen formando agujas orientadas en el plano de la película. De la difracción quedó determinada la orientación preferencial (110) de modo que la dirección [111] quedaría a unos  $43^\circ$  de la normal a la superficie si consideramos una estructura pseudocúbica. Con ello el crecimiento obtenido en forma de agujas concuerda con lo reportado para la estructura cristalográfica del PFN correspondiente a una estructura romboédrica (grupo espacial  $R3m$ ) y su crecimiento a lo largo de la dirección cristalográfica [111] característico de los materiales pertenecientes al sistema romboédrico.

### IV.3.3 Análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

Para verificar la estructura electrónica se realizaron estudios por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X de las películas de PFN en un rango de energía de 0 a 1000 eV. Un espectro representativo de baja resolución de EFX de la película de 60 minutos del PFN/SRO/Si(111) se muestra en la Fig. 45, donde los perfiles del espectro han sido identificados e indizados. La señal del carbono se utilizó como referencia. Los resultados expresan lo esperado para la estructura y estequiometria del compuesto PFN.



**Figura 45. Espectro de fotoelectrones de rayos X de depósito de 60 minutos del PFN/SRO/Si(111).**

Para un estudio detallado, los espectros de alta resolución de EFX correspondientes a los estados 4f del Pb, 2p del Fe, 3d del Nb y 1s del Ox, fueron deconvolucionados empleando el programa *XPSPEAK41*.

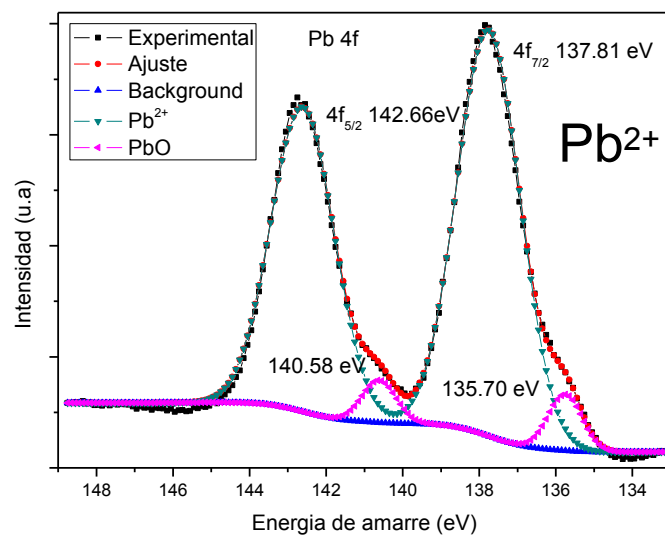
El espectro de alta resolución del Pb-4f se muestra en la Fig. 46, donde se observan un doblete espín-orbita. La primera señal del doblete está cerca de los 137.81eV y es atribuido al pico Pb-4f<sub>7/2</sub>; la segunda señal esta cerca de los 142.66eV y es atribuido al pico Pb-4f<sub>5/2</sub>. La diferencia entre el Pb-4f<sub>7/2</sub> y el Pb-4f<sub>5/2</sub> es aproximadamente 4.85 eV en correspondencia con el compuesto PFN. Además, en un porcentaje pequeño se observa otro doblete cuya primera señal está en 135.70eV y la segunda señal esta en 140.58eV, su diferencia es de 4.88eV y es atribuido a un óxido de plomo cuya presencia puede ser debida a la formación del compuesto en la superficie de la película durante el proceso de enfriamiento después del término del depósito.

La Fig. 47 muestra el espectro de alta resolución del Fe-2p. El espectro del Fe-2p se ajustó con un doblete cuya primera señal se localiza en 710.36eV correspondiente al pico 2p<sub>3/2</sub>, mientras la segunda señal se localiza en 723.90eV correspondiente al pico 2p<sub>1/2</sub>. La diferencia entre estas dos señales es de 13.54eV. Este doblete es atribuido al Fe<sup>3+</sup> que concuerda con la coordinación octaédrica en el sitio B de la estructura del PFN. Es importante destacar que fueron realizados otros procesos de deconvolución, teniendo en cuenta las posiciones del doblete correspondientes al Fe<sup>2+</sup>. En todos los casos los resultados indicaron la ausencia de iones de Fe<sup>2+</sup>. Este resultado es de trascendental importancia pues cumple con una de las hipótesis establecidas de no contar con la presencia de Fe<sup>2+</sup> a partir de los depósitos controlados de PFN lo cual repercutirá en mejores propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de este compuesto

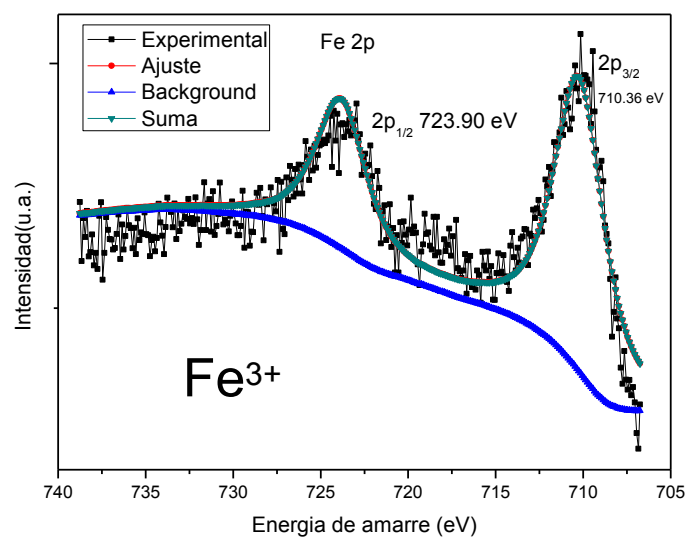
El espectro de alta resolución para el estado 3d del Nb se muestra en la Fig. 48. Sólo se ajustó un doblete correspondiente a Nb-3d<sub>5/2</sub> (206.26 eV) y Nb-3d<sub>3/2</sub> (209 eV), su separación es de 2.74eV. El doblete es atribuido al Nb<sup>5+</sup>.

Como puede verse del espectro de alta resolución para el oxígeno en la Fig. 49, el pico observado se explica muy bien por el estado 1s del oxígeno localizado a los 529.5 eV. Por su parte, la asimetría observada a los más altos valores en la energía de enlace, se explica

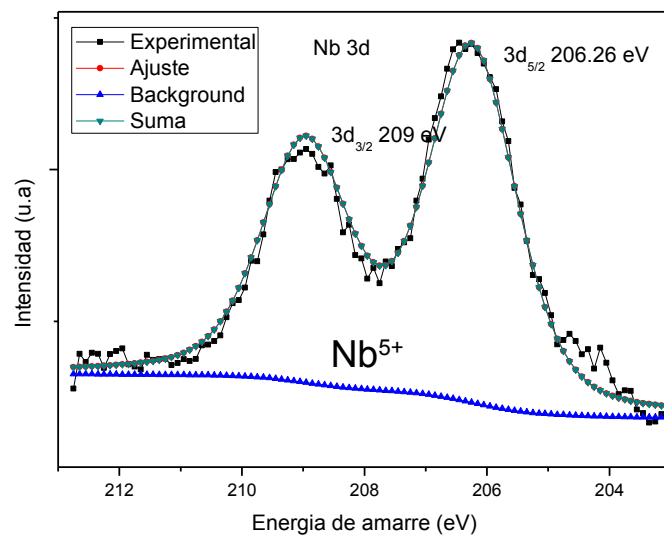
por la presencia de oxígeno absorbido de la atmósfera caracterizado por un pico localizado en los 532 eV.



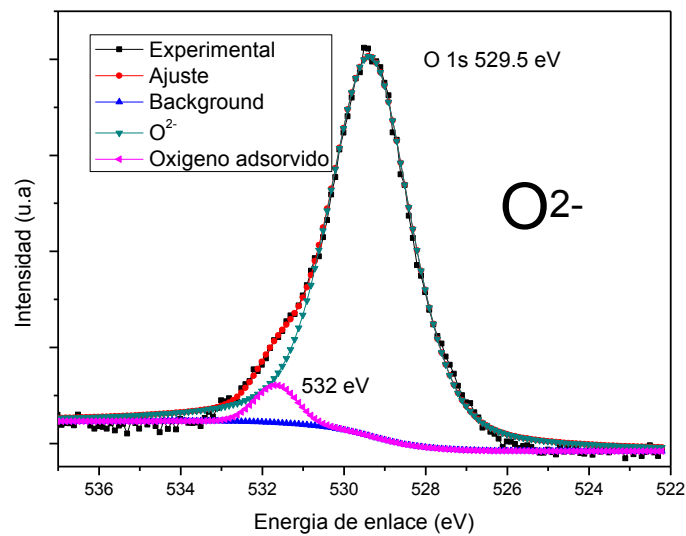
**Figura 46.** Deconvolución del espectro de fotoelectrones de rayos X de una película de  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  correspondiente al estado  $4f$  del Pb.



**Figura 47.** Deconvolución del espectro de fotoelectrones de rayos X de una película de  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  correspondiente al estado  $2p$  del Fe.



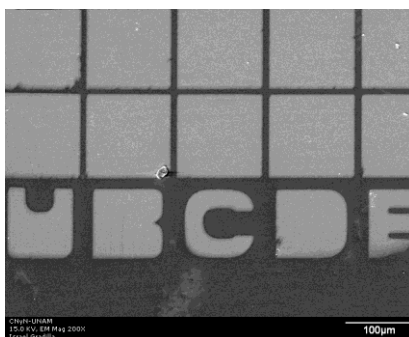
**Figura 48. Deconvolución del espectro de fotoelectrones de rayos X de una película de  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  correspondiente al estado  $3d$  del Nb.**



**Figura 49. Deconvolución del espectro de fotoelectrones de rayos X de una película de  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  correspondiente al estado  $1s$  del Oxígeno.**

## IV.4 Electrodo superiores

Electrodos superiores de Au se depositaron mediante la técnica de evaporación térmica al vacío empleando una evaporadora comercial JEOL-JEE-400. Para ello se utilizó una mascarilla con un arreglo de cuadrados de  $100\mu\text{m}$  de lado. En la Fig. 50 se muestra una micrografía de MEB tomada de una sección de la mascarilla. La posición de cada electrodo se identifica con combinaciones de números y letras.



**Figura 50. Micrografía de MEB de una sección del arreglo de electrodos de Au conformado por cuadrados de  $100\mu\text{m}$  de lado.**



## Capítulo V

---

### Caracterización de la multiferroicidad de las películas de PFN

---

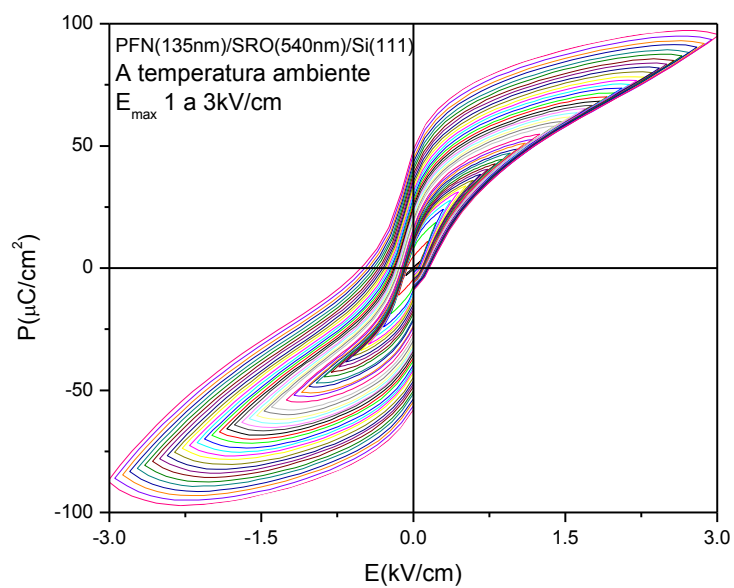
#### V.1 Caracterización ferroeléctrica

En la Fig. 51 se muestran los ciclos de histéresis eléctrica, es decir, las curvas de polarización  $\mathbf{P}$  en función del campo eléctrico aplicado  $\mathbf{E}$ , para diferentes valores del campo máximo aplicado  $E_{\max}$ , correspondiente a la película de PFN sobre SRO/Si(111) crecida durante 45 minutos (135 nm de espesor). En la Fig. 51, representativa de las películas estudiadas, se observa un fuerte comportamiento ferroeléctrico caracterizado por los valores de polarización máxima  $P_{\max}=100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , una polarización remanente  $P_r=47\mu\text{C}/\text{cm}^2$  y un campo coercitivo de  $E_C=1\text{kV}/\text{cm}$  para un campo máximo aplicado de  $3\text{kV}/\text{cm}$ . Estos valores son comparables con los valores reportados para el sistema  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , el  $\text{BiFeO}_3$ , entre otros.

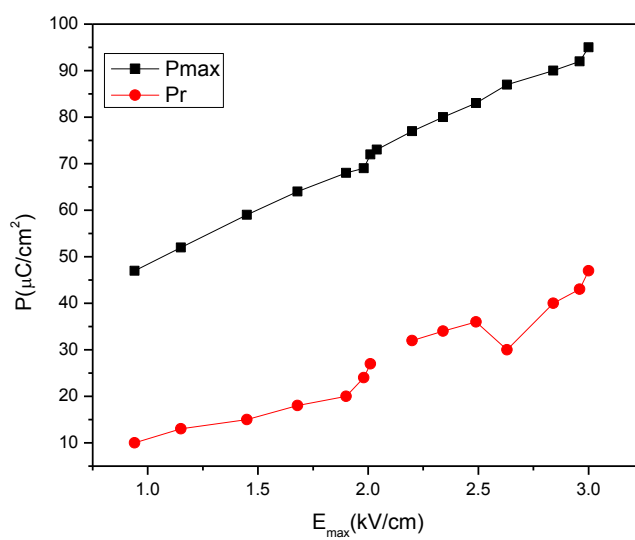
Como puede apreciarse en la Fig. 51, los ciclos de histéresis reflejan las características de un ferroeléctrico “suave” como ha sido reportado en otros estudios en cerámicas (Raymond et al. 2009). Por otra parte, los ciclos exhiben una inclinación debida al grado de policristalinidad que poseen las películas delgadas obtenidas. El ensanchamiento en la parte negativa de los ciclos de histéresis puede ser atribuida al anclaje de los dominios ferroeléctricos por cargas espaciales en la región de la interfaz con el electrodo inferior del SRO.

También se observa que a medida que se va aumentando el campo, el ciclo no se cierra completamente; esto puede ser consecuencia de la presencia de cargas parásitas y móviles y debido a que la función trabajo de los electrodos superior (de Au) e inferior (de SRO) es distinta.

Con la Fig. 52 se ilustra el comportamiento de  $P_{\max}$  y  $P_r$  en función del campo máximo aplicado. Puede notarse que los valores de  $P_{\max}$  y  $P_r$  están lejos de alcanzar la saturación.



**Figura 51. Lazos de histéresis de una película PFN (135nm)/SRO/Si(111) tomados a temperatura ambiente.**



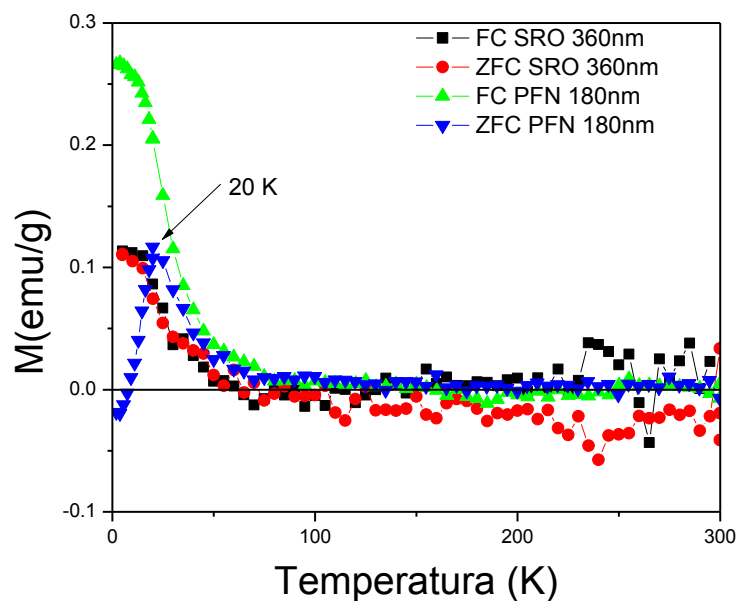
**Figura 52. Dependencia de  $P_{max}$  y  $P_r$  en el  $E_{max}$  tomada de los lazos de histéresis.**

## V.2 Caracterización magnética

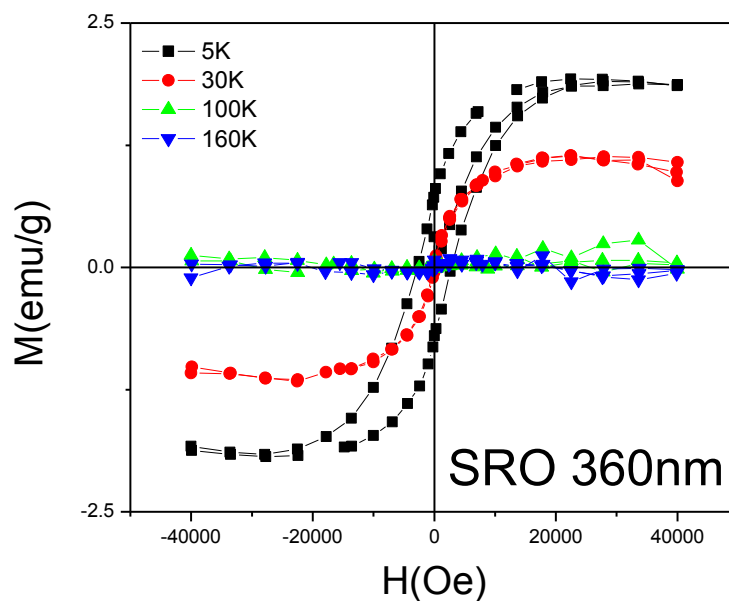
Con respecto a la caracterización magnética, se reportan los resultados de tres muestras representativas: una muestra correspondiente al sustrato SRO(360nm)/Si(111) y otras dos correspondientes a las películas PFN(180nm)/SRO(540nm)/Si(100) y la película PFN(270nm)/SRO(540nm)/Si(100) obtenidas con un tiempo de depósito de 60 y 90 minutos respectivamente.

Como primera caracterización, se realizó la medida de la magnetización en el régimen de enfriamiento sin campo magnético externo aplicado (conocida por ZFC del inglés Zero Field Cooling) y luego la medida de la magnetización en el régimen de enfriamiento con un campo magnético aplicado AC de 100 Oe (conocida por FC del inglés Field Cooling) en un intervalo de temperatura de 5 a 300 K.

En la Fig. 53 se ilustra el comportamiento ZFC y FC para las muestras SRO(360 nm)/Si(100) y PFN(180 nm)/SRO(540 nm)/Si(100). Como puede notarse la película de SRO(360 nm) exhibe un comportamiento ferromagnético clásico por debajo de los 20K caracterizado por que las curvas ZFC y FC no muestran diferencias. Este resultado se corresponde con el ferromagnetismo observado para el SRO en otros reportes a muy bajas temperaturas. En cambio, para la muestra PFN(180 nm)/SRO(540 nm)/Si(100) se observa que mientras para el régimen ZFC la respuesta manifiesta un máximo a los 20 K característico de un ordenamiento antiferromagnético, para el régimen FC se observa la respuesta clásica de un ferromagnético por debajo de los 50 K. Este resultado pudiera ser explicado si a diferencia del ordenamiento antiferromagnético reportado para cristales y cerámicas de PFN, tenemos en cuenta que las películas crecidas de PFN en este trabajo se caracterizan por poseer una estructura de monodominios interactuantes que a campo cero se ordenan de un modo antiferromagnético pero que cuando el campo magnético actúa se arreglan ferro o ferrimagnéticamente favorecido por una interacción de intercambio mediante el acoplamiento en la interfaz con la película de SRO. Lo anterior está en correspondencia con los estudios de morfología y la estructura y tamaños de grano analizados con las medidas de MFA.



**Figura 53. Magnetización en función de la temperatura medida en los modos ZFC y FC bajo un campo magnético aplicado de 100 Oe de películas delgadas de SRO (360 nm) y PFN (180 nm) en el plano de la película.**



**Figura 54. Lazos de histéresis  $M-H$  tomados a diferentes temperaturas (5, 30, 100 y 160 K) para películas delgadas de SRO (360 nm)/Si(100) bajo campo máximo aplicado de 0 a 4 T.**

Con el objetivo de discernir el aporte del SRO y el PFN entre los comportamientos observados en las respuesta ZFC y FC, se realizaron las medidas de magnetización como función del campo magnético (M-H) para un campo máximo de 40000 Oe (4 T) a diferentes valores de temperaturas seleccionadas entre 5 y 160 K. Los resultados son ilustrados en las Figuras 54, 55 y 56 para las muestras SRO(360 nm)/Si(100), PFN(180 nm)/SRO(540 nm)/Si(100), y PFN(270 nm)/SRO(540 nm)/Si(100) respectivamente.

Como puede apreciarse en la Fig. 54, la película de SRO(360 nm) muestra un ciclo de histéresis característico de un ferromagnético clásico a los 5 K como es reportado en la literatura y donde se alcanza la magnetización de saturación. Por su parte, de una simple inspección comparativa de las Fig. 55 y 56, es posible notar que para la temperatura de 5 K la magnetización es significativamente mayor para las películas de PFN crecidas sobre SRO con respecto a las medidas en la película de SRO de la Fig. 54; además, se observa que al aumentar el grosor de la película de PFN incrementan la magnetización máxima que no alcanza la saturación, la remanente y el campo coercitivo  $H_c$  (como puede notarse en la Fig. 56), evidenciando la contribución de la estructura de nanodominios asumidos anteriormente donde la competencia entre ellos incrementa el campo coercitivo y a su vez contribuye a mayores valores de la magnetización remanente.

Comparando los ciclos de histéresis en las Fig. 55 y 56, obtenidos alrededor de la temperatura 20 K correspondientes al máximo observado en la respuesta de ZFC de la Fig. 53, encontramos que por encima de 20 K los ciclos manifiestan un estrangulamiento del ciclo de histéresis a bajo campo lo cual pueden ser debido a la competencia antiferromagnética entre los dominios nanoestructurados con diferente magnetización espontánea. Por el contrario para temperaturas por debajo de los 20 K los nanodominios aumentan su volumen reduciendo la interacción antiferro e incrementando sus orientaciones bajo el campo magnético aplicado.

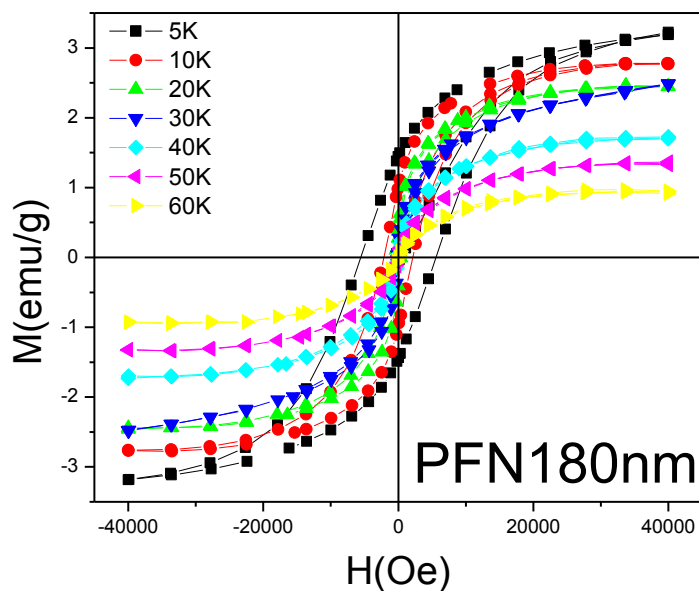


Figura 55. Lazos de histéresis  $M$ - $H$  tomados a diferentes temperaturas (5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 K) para películas delgadas de PFN (180 nm)/SRO/Si bajo campo aplicado de 0 a 4 T.

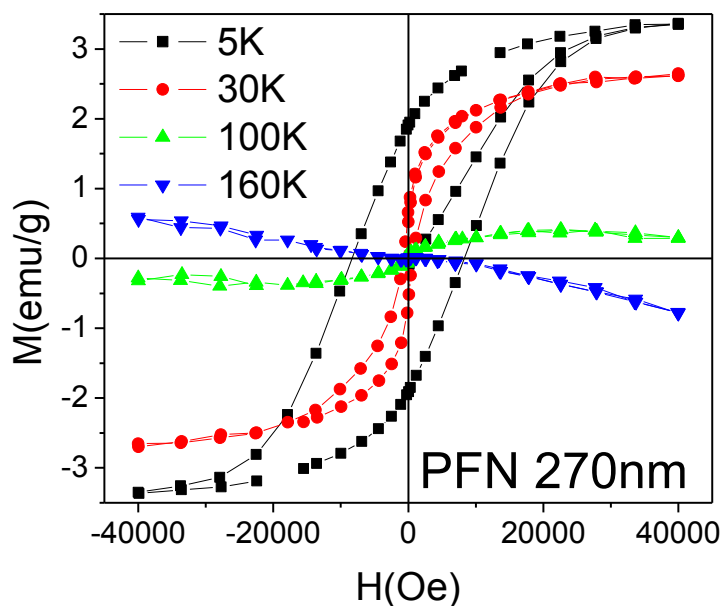
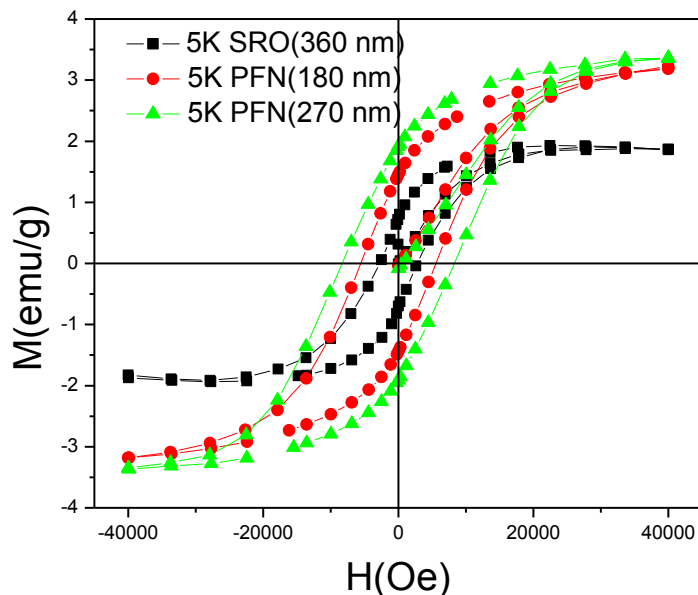


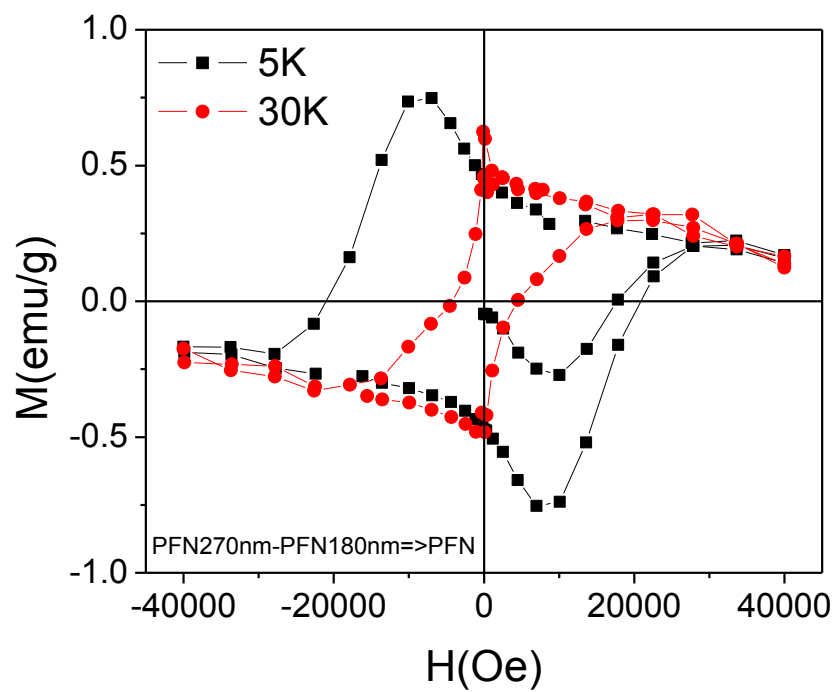
Figura 56. Lazos de histéresis  $M$ - $H$  tomados a diferentes temperaturas (5, 30, 100 y 160 K) para películas delgadas de PFN (270 nm)/SRO(540 nm)/Si(100) bajo campo aplicado de 0 a 4 T.



**Figura 57. Lazos de histéresis  $M$ - $H$  tomados a 5K para las películas delgadas SRO(360 nm)/Si(100), PFN(180 nm)/SRO(540 nm)/Si(100) y PFN(270 nm)/SRO(540 nm)/Si(100) bajo campos aplicados de 0 a 4T.**

De todo lo anterior podemos concluir que mediante el control del espesor de la película de PFN es posible modular la magnitud del campo coercitivo lo cual pudiera tener una aplicación directa en la concepción de dispositivos.

Siguiendo la metodología propuesta por Yang, et al. en 2009, se realizó la resta de los ciclos de histéresis correspondientes a los películas de PFN(180 nm) y PFN(270 nm) ilustrada en la Fig. 58 para las temperaturas de 5 y 30 K. En ellos se puede apreciar el incremento del campo coercitivo como resultado de la mayor contribución a la magnetización del incremento de la masa del compuesto PFN.



**Figura 58. Lazos de histéresis  $M$ - $H$  correspondientes a la sustracción de las magnetizaciones de los lazos obtenidos para las muestras PFN(270 nm) y PFN(180 nm) a 5 y 30 K.**



## Capítulo VI

---

### Conclusiones

---

Con este estudio se lograron los siguientes resultados:

- Se encontraron las condiciones óptimas para el depósito por erosión iónica en régimen de RF del compuesto multiferroico  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ .
- Se evitó la presencia de fase pirocloro, producida por la deficiencia de Pb, compensando la volatilidad del plomo mediante un evaporador con Pb metálico en las cercanías del plasma.
- Se empleó con éxito la técnica de espectroscopía óptica de plasma. Esta técnica es fundamental para el control del crecimiento de las películas de PFN.
- Se encontró una excelente adherencia y crecimiento de las películas de PFN sobre los electrodos de  $\text{SrRuO}_3$  justificado por el acoplamiento entre sus parámetros reticulares.
- El usar sustratos de Si(111) y Si(100) no produjo ninguna diferencia en el crecimiento de las películas de PFN.
- La alta textura de las películas de PFN con orientación (110) estuvo determinada por la orientación preferencial (110) de las películas de  $\text{SrRuO}_3$  empleadas como electrodo.
- Los electrodos inferiores de Pt mostraron incompatibilidad para el crecimiento de películas de PFN.
- Como resultado colateral se encontraron las condiciones óptimas para el crecimiento de películas del compuesto pirocloro  $\text{Pb}_2\text{FeNbO}_{6.5}$  el cual atendiendo a sus propiedades eléctricas puede ser aplicado en el futuro como electrodo inferior sobre sustratos de Si tanto para la obtención de películas delgadas de PFN como otros compuestos de estructuras afines.

- El PFN obtenido crece en forma de agujas en correspondencia con su estructura romboédrica con un tamaño de grano promedio de 100 nm y una rugosidad promedio de 3 nm.
- De los análisis de EFX, se comprobó la ausencia de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  así como la presencia de los elementos  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{O}^{2-}$  en correspondencia con la estequiometría esperada para el compuesto PFN.
- Mediante medidas de histéresis eléctrica y medidas magnéticas de ZFC y FC así como de histéresis magnética se demostró el carácter multiferroico de las películas de PFN.
- A partir del análisis de la respuesta magnética se encontró que las películas delgadas de PFN obtenidas presentan una estructura de dominio magnéticos nanoestructurados a temperaturas por debajo de los 50 K.
- El campo magnético coercitivo de las películas de PFN puede ser modulado mediante el control del espesor de las mismas.

## Bibliografía

Almodóvar, N. S., R. Font, J. Portelles, O. Raymond y J. M. Siqueiros. 2002. Phase formation and characterization of  $[\text{Fe}, \text{Mg}]\text{NbO}_4$  as a new precursor for the PMN-PFN system. *Journal of materials science*. 37: 5089-5093 p.

Almodóvar, N. S., R. Font, J. Portelles, O. Raymond, E. Martinez y J. M. Siqueiros. 2003. Preparation and characterization of 0.5PMN-0.5PFN ceramics using  $[\text{Fe}_{0.6}, \text{Mg}_{0.4}]\text{NbO}_4$  as precursor. *Journal of materials science*. 38: 3085-3088 p.

Ananta. S., N. W. Thomas. 1998. Relationships between sintering conditions, microstructure and dielectric properties of lead iron niobate. *Journal of the European Ceramic Society*. 19: 1873-1881 p.

Eerenstein, E., F. D. Morrison, F. Sher. J. L. Prieto, J. P. Attfield, J. F. Scott y N. D. Mathur. 2007. Experimental difficulties and artefacts in multiferroic and magnetoelectric thin films of  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0.6}\text{Tb}_{0.3}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  and  $\text{BiMnO}_3$ . *Philosophical Magazine Letters*. 87: 249-257 p.

Font, R., O. Raymond, E. Martinez, J. Portelles y J. M. Siqueiros. 2009. Ferroelectric hysteresis and aging effect analysis in multiferroic  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics. *Journal of Applied Physics*. 105: 1-7 p.

Gajek, M., M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy y A. Fert. 2007. Tunnel junctions with multiferroic barriers. *Nature materials*. 6: 296-302 p.

Gao, X. S., X. Y. Chen, J. Yin, J. Wu, Z. G. Liu, M. Wang. 2000. Ferroelectric and dielectric properties of ferroelectromagnet  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics and thin films. *Journal of materials science*. 35(21): 5421-5425 p.

Havlicek, R., J. P. Vejprovova, D. Boshenek. 2009. Structure and magnetic properties of perovskite-like multiferroic  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ . *Journal of Physics*. 200: 1-4 p.

Hur, N., S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S-W. Cheong. 2004. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*. 429: 392-395 p.

Joy, P. A., P. S. A. Kumar, S. K. Date. 1998. The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some order magnetic systems. *J. Phys.: Condens. Matter*. 10: 11049-11054 p.

Kang, J., T. Yoko, S. Sakka. 1991. Preparation of lead-based perovskite films by the sol-gel method and their properties. *Japanese Journal of Applied Physics*. 30(9B): 2182-2185 p.

- Kania, A., E. Talik, M. Kruczek. 2009. X-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and dielectric studies of  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  single crystals. *Ferroelectrics*. 391: 114-121 p.
- Khomskii, D. 2009. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*. 2 (20): p.
- Kumar, A. R., S. Katiyar, C. Rinaldi, S. G. Lushnikov, T.A. Shaplygina. 2008. Glasslike state  $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  single crystal. *Applied Physics Letters*. 93.
- Lines, M. E., A. M. Glass. 1977. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Clarendon. Primera edición. Oxford. 680 pp.
- Liu, Q. G.H. Yi, D.J. Barber. 1999. Oriented nano-structured  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  thin films on  $\text{SrTiO}_3(100)$  substrates by a sol-gel technique. *Materials Letters*. 38: 239-244 p.
- Mitsui, T, I. Tatsuzaki, E. Nakamura. 1976. An introduction to the physics of ferroelectrics. Gordon & Breach. Primera edición. New York. 443 pp.
- Newnham, Robert E. 2005. Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure. Oxford University Press Inc., New York. 378 pp.
- O'Connor, D. J., Sexton, B. A. 2003. Surface analysis methods in materials science. Alemania. 577 pp.
- Peng, W. N. Lemée, J. Holc, M. Kosec, R. Blinc, M.G. Karkut. 2009. Epitaxial growth and structural characterization  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 321: 1754-1757 p.
- Ramesh, R. N. A. Spaldin. 2007. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature Materials*. 21-29 p.
- Raymond, O, R. Font, N. Suarez, J. Portelles, J. M. Siqueiros. 2003. Effects of two kinds of  $\text{FeNbO}_4$  precursors in the obtainment and dielectric properties of PFN ceramics. *Ferroelectrics*. 294:141-154 p.
- Raymond, O, R. Font, N. Suárez-Almodovar, J. Portelles, J. M. Siqueiros. 2005. Frequency-temperature response of ferroelectromagnetic  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ . *Journal of Applied Physics*. 97.
- Raymond, O, R. Font, G. Álvarez, J. Portelles, G. Srinivasan. J.M Siqueiros. 2007. Ferroelectric and magnetic characterization of ferroic  $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$  ceramics. *Materials Research Society*. 966.
- Ryu, J., B. Kim, D. Lim. 1996. Fabrication and characterization of ferroelectric PFN thin film by sol-gel processing. *Yoop Hakhoechi*. 33(6): 665-671 p.

- Scott, J.F. 2007. Multiferroic memories. *Nature materials*. 6: 256-257 p.
- Skoog, H., J., Mieman, T. 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunder College Publishing. USA. 535-553 p.
- Smolenskii, G. A., V. A. Bokov. 1964. Coexistence of magnetic and electric ordering in crystals. *Journal of applied physics*. 35 (3): 915-918 p.
- Smolenskii, G. A., I. E. Chupis. 1982. *Ferroelectromagnets*. American Institute of Physics. 25(7): 475-493 p.
- Wang, J., J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wutting, R. Ramesh. 2003. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures. *Science*. 299: 1719-1722 p.
- West, A. R. 1999. *Basic Solid State Chemistry*. Jhon Wiley and Sons, Ltd. Segunda edición. New York. 480 pp.
- Xu, Yuhuan. 1991. *Ferroelectric Materials*, North-Holland. Primera edición. New York. 3 p.
- Yan, L., J. Li, D. Viehland. 2008. Structure of (001)-, (110)-, and (111)-oriented Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> epitaxial thin films on SrRuO<sub>3</sub>-buffered SrTiO<sub>3</sub> substrates. *Journal of materials research*. 23(3): 663-670 p.
- Yan, L., X. Zhao, J. Li, D. Viehland. 2009. Enhancement of multiferroic properties of Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> thin films on SrRuO<sub>3</sub> buffered SrTiO<sub>3</sub> substrates. *Applied Physics Letters*. 94: 1-3 p.
- Zheng, H., J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma. L.Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh. 2004. Multiferroic BaTiO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanostructures. *Science*. 303: 661-663 p.