

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



Doctorado en Ciencias en Física De Materiales

**Ferromagnetismo y ferroelectricidad en heteroestructuras
multiferroicas de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Mayra Cecilia Ramírez Camacho

Ensenada, Baja California, México
2017

Tesis defendida por
Mayra Cecilia Ramírez Camacho

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Oscar Raymond Herrera
Director de tesis

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones

Dr. Darío Bueno Baques

Dr. Jesús Leonardo Heiras Aguirre

Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez



Dr. Leonel Susano Cota Araiza
Coordinador del Posgrado en Física de
Materiales

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Mayra Cecilia Ramírez Camacho** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

**Ferromagnetismo y ferroelectricidad en heteroestructuras multiferroicas de
BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SiO₂/Si(100)**

Resumen aprobado por:

Dr. Oscar Raymond Herrera
Director de tesis

Las heteroestructuras multiferroicas compuestas de materiales ferroicos, al acoplarse eléctrica, magnética, y/o estructuralmente, dan como resultado efectos de ferroelectricidad y ferromagnetismo simultáneo. El gran potencial tecnológico, junto con la abundancia de fenómenos físicos en las interfaces, han provocado una intensa investigación en heteroestructuras multiferroicas. Estas heteroestructuras pueden ser explotadas para mejorar significativamente el rendimiento y/o añadir nuevas funcionalidades a muchos dispositivos existentes o emergentes, tales como dispositivos de memorias de múltiples estados, dispositivos sintonizables de microondas, sensores y transductores magnetoeléctricos, etc.

Este trabajo reporta un nuevo estado ferromagnético (FM) que coexiste con el ordenamiento ferroeléctrico a temperatura ambiente en películas de BiFeO₃ (BFO) crecidas sobre sustratos de La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SiO₂/Si(100) (LSMO/SOS), por medio de la técnica de erosión iónica. Se estudiaron las propiedades de los sistemas de películas de BFO con diferentes espesores ($t_{\text{BFO}} = 15, 50, 70, 120$ y 140 nm) sobre películas de LSMO con un espesor fijo de 40 nm. Se crecieron bicapas de BFO/LSMO altamente texturadas con orientación [012] en la dirección perpendicular al plano, ambas con estructuras romboédricas. Las películas de LSMO fueron crecidas nanoestructuradamente, conformadas por nanoregiones de monodominios FM inducidas por la superficie del SiO₂, con $T_c \sim 200$ K y altos campos coercitivos (H_c) (~ 1100 Oe a 2.5 K). Las películas del BFO crecieron nanoestructuradas epitaxialmente sobre el LSMO, exhibiendo nanoregiones esféricas de ~ 4 nm de diámetro. Las películas más gruesas de BFO ($t_{\text{BFO}} > 70$ nm) presentan un comportamiento típico antiferromagnético. Las más delgadas ($t_{\text{BFO}} < 50$ nm) despliegan un comportamiento FM con $T_c > 400$ K, $H_c \approx 1600$ Oe para 15 nm de espesor y ≈ 1830 Oe para 50 nm. Proponemos que tal comportamiento FM se origina por el establecimiento de una configuración electrónica de espín inusual en la subred Fe³⁺-O-Fe³⁺ de la estructura del BFO, inducida por una fuerte hibridación en la interfaz como consecuencia de un acoplamiento de interacciones de superintercambio con la subred Mn³⁺-O-Mn³⁺/Mn⁴⁺ FM del LSMO. Todas las películas de BFO presentan propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas excelentes (con campos coercitivos del orden de ≈ 740 kV/cm y 200 kV/cm, y valores de $d_{33} = 23$ pm/V y 55 pm/V para 50 nm y 140 nm, respectivamente), exhibiendo estructuras de paredes de dominios de 180° y 109° dependiendo del espesor. Tales propiedades multiferroicas permiten predecir un gran potencial para la realización de nuevos dispositivos magnetoeléctricos integrados con la tecnología del Si.

Palabras clave: Multiferroicos, películas delgadas, BFO/LSMO, rf-sputtering, acoplamiento de intercambio entrecapas.

Abstract of the thesis presented by **Mayra Cecilia Ramírez Camacho** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Materials Physics.

Ferromagnetism and ferroelectricity in BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SiO₂/Si multiferroic heterostructures

Abstract approved by

Dr. Oscar Raymond Herrera
Thesis Director

Multiferroic heterostructures are made of materials that have coupled electric, magnetic, and structural order parameters that result in simultaneous ferroelectricity and ferromagnetism. The exciting technological potential, along with the wealth of physical phenomena at the interface, has sparked intensive research on multiferroic heterostructures. It can be exploited to significantly improve the performance of or/and add new functionalities to many existing or emerging devices such as multistate memory devices, tunable microwave devices, sensors and magnetoelectric transducers, etc.

We report a novel ferromagnetic (FM) state coexisting with ferroelectric ordering at room temperature (RT) in strained BiFeO₃ (BFO) thin films grown on La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SiO₂/Si(100) (LSMO/SOS) substrates, using a sputtering technique. The properties of BFO films with different thicknesses ($t_{\text{BFO}} = 15, 50, 70, 120,$ and 140 nm) on 40 nm LSMO layers were explored. [012] *out-of-plane* highly textured BFO/LSMO stacks grew with rhombohedral structures. LSMO layers grew nanostructured, constituted by FM single-domain nanoregions induced by the constrain of the SiO₂ surface, with $T_C \sim 200$ K and high coercive field (H_C) of ≈ 1100 Oe at 2.5 K. BFO films grew epitaxially nanostructured on LSMO, exhibiting ~ 4 nm spherical nanoregions. The thicker BFO layers ($t_{\text{BFO}} > 70$ nm) show typical antiferromagnetic behavior. The thinner ones ($t_{\text{BFO}} < 50$ nm) display FM behavior with $T_C > 400$ K, $H_C \approx 1600$ Oe for 15 nm and ≈ 1830 Oe for 50 nm. We propose that such FM behavior is originated by the establishment of an unusual electronic-spin configuration in the Fe³⁺-O-Fe³⁺ sublattice of the BFO structure, induced by strong hybridization at the interface as consequence of superexchange coupling interactions with the ferromagnetic Mn³⁺-O-Mn³⁺/Mn⁴⁺ sublattice of LSMO. All BFO layers show excellent ferroelectric and piezoelectric properties (coercive field ≈ 740 kV/cm, and $d_{33} = 23$ pm/V for 50 nm; ≈ 200 kV/cm and 55 pm/V for 140 nm), exhibiting 180° and 109° DWs structures depending on the thickness. Such multiferroic properties envisage the potential realization of new magneto-electronic devices integrated with Si technology.

Keywords: Multiferroic, thin film, BFO/LSMO, rf-sputtering, interlayer exchange coupling.

Dedicatoria

Cuando bebas agua, recuerda la fuente

(proverbio chino)

A mi familia en la que nací, mis padres Armando y Cecilia, mis hermanos, a las cuñis y los sobrinos; Leo, Cheli, Alex, Madian, Armanditito, Yetsi, Aracelita. Gracias por existir.

A Rafaela Camacho (nana) y Rafaela Camacho (tía Rafa), de quienes aprendí la importancia de superarse. Aunque les faltó vida, les sobró carácter. Su recuerdo es imborrable.

A mis favoritos Paola, Aldo, Francisco, Marlene, Elieanai, Jesús, Adriana, Amanda y Mario, por su honesta y desinteresada amistad.

Y por último, pero no menos importante, a cinco años de macarrones color caos.

Agradecimientos

Al Dr. Oscar Raymond Herrera por su dirección, enseñanza y apoyo durante mi formación doctoral.

Al comité de tesis conformado por los Drs. Jesús Ma. Siqueiros Beltrones, Jesús L. Heiras Aguirre, Darío Bueno Baques y Mario A. Curiel Álvarez, por su tiempo, estímulo y apoyo durante el desarrollo de mi tesis.

Al personal académico y técnico del CICESE y CNyN-UNAM: Ing. Israel Gradilla, Dr. Juan J. Gervacio y Dr. Manuel Herrera por su apoyo y enseñanzas.

M.C. Pedro Casillas Figueroa, Humberto F. Alonso Cordero, M.C. Eloísa Aparicio, Dr. Víctor J. García Gradilla, M.C. Francisco Ruiz, Dr. Eduardo Murillo, Dr. Jesús A. Díaz Hernández, Juan A. Peralta, Margot Sainz Romero, Aldo G. Rodríguez Guerrero, Alejandro Tiznado y Enrique Medina, Soc. Efraín Mendoza por su intensa y experta labor durante el desarrollo de mi trabajo.

Al personal administrativo de ambas instituciones por su alta eficiencia y cordialidad.

Al Ing. Gilberto F. Hurtado López (CIQA, Saltillo) por su gran apoyo, al Dr. José. L. Sánchez Llamazares y su equipo de trabajo del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN, IPICyT) por su generosa colaboración y apoyó en las mediciones magnéticas.

Al Dr. José G. Murillo Ramírez, M. C. Carlos E. Ornelas Gutiérrez, y M. C. Oscar O. Solís Canto del Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMA-V, Chihuahua) y la Dra. Marlene Cardoza (CNyN-UNAM), por su colaboración en la preparación de muestras por FIB-SEM y obtención de imágenes de TEM.

A CoNaCyT por su apoyo económico, por la beca otorgada (CVU/Becario) 225515/208721, así como el apoyo de los proyectos 127633 y 166286.

A DGAPA-UNAM por el apoyo de los proyectos IN110315 y IN106414.

Al CICESE y el Posgrado de Física de Materiales, por la ayuda económica para la realización de estancias y presentación de congresos.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xiv
Tabla de abreviaturas y símbolos.....	xv
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Fenómenos emergentes en interfaces de óxidos complejos.....	1
1.1.1. Óxidos complejos con estructura perovskita.....	2
1.1.2. Introducción a heteroestructuras multiferroicas en forma de bicapa.....	3
Capítulo 2. Hipótesis, objetivos y estructura de la tesis	
2.1. Hipótesis.....	5
2.2. Objetivo general.....	5
2.3. Objetivos específicos.....	5
2.4. Metodología de la investigación.....	6
Capítulo 3. Antecedentes	
3.1. Fenómenos físicos en las bicapas $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	10
3.1.1. Introducción a los materiales multiferroicos.....	10
3.1.2. Materiales magnéticos.....	12
3.1.3. Tipos de magnetismo en óxidos de metales de transición.....	15
3.1.3.1. Energía de intercambio.....	15
3.1.3.2. Interacción de doble intercambio.....	18
3.1.3.3. Interacción de super-intercambio.....	19
3.1.3.4. Interacción de acoplamiento RKKY.....	20
3.1.4. Campo de intercambio.....	21
3.1.5. Superparamagnetismo.....	23
3.1.6. Dominios magnéticos en películas delgadas.....	28
3.2. Heteroestructuras multiferroicas.....	30

3.3. Materiales tipo perovskitas.....	32
3.4. El compuesto ferromagnético $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO).....	33
3.4.1. Interacción magnética entre los iones de manganeso.....	35
3.4.2. Diagrama de fases.....	39
3.4.3. Efecto Jahn-Teller.....	40
3.4.4. Ordenamiento de la carga.....	41
3.5. Películas delgadas de LSMO. Técnicas de depósito y sustratos.....	42
3.5.1. Propiedades magnéticas de películas delgadas de LSMO.....	43
3.6. El multiferroico BiFeO_3 (BFO).....	44
3.6.1. Propiedades magnéticas de películas delgadas de BFO.....	47
3.6.2. Películas delgadas de BFO. Técnicas de depósito y sustratos.....	48
3.6.3. Aplicaciones del BFO.....	48
Capítulo 4. Materiales y métodos	
4.1. Materiales y preparación de las muestras.....	50
4.1.1. Blanco de LSMO.....	50
4.1.2. Caracterización del blanco cerámico de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	51
4.1.3. Blanco de BiFeO_3	52
4.2. Crecimiento de las películas delgadas.....	52
4.2.1. Erosión iónica en régimen rf con magnetrón.....	52
4.2.1.1. Crecimiento de las películas de LSMO.....	54
4.2.1.2. Crecimiento de las películas de BFO.....	54
4.3. Caracterización de los sistemas de LSMO/SOS y BFO/LSMO/SOS.....	56
4.3.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X.....	56
4.3.2. Caracterización estructural y de composición química por microscopía electrónica de transmisión.....	56
4.3.3. Caracterización magnética.....	57
4.3.4. Caracterización topográfica, ferroeléctricos y piezoeléctrica.....	58
Capítulo 5. Resultados y Discusión	
5.1. Caracterización de las películas delgadas de LSMO.....	60
5.1.1. Caracterización estructural.....	60
5.1.2. Propiedades magnéticas.....	66
5.1.3. Estudio de reproducibilidad.....	74
5.2. Caracterización del sistema BFO/LSMO/SOS.....	75

5.2.1. Caracterización estructural.....	75
5.2.2. Propiedades magnéticas.....	82
5.2.3. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas.....	91
Capítulo 6. Conclusiones.....	96
Recomendaciones.....	98
Literatura citada.....	99
Anexos.....	107

Lista de figura

Figura		Página
1	Representación esquemática y los ciclos de histéresis de los tres órdenes ferroicos primarios. El parámetro de ordenamiento para los materiales FE, FM y ferroelásticos es la polarización, la magnetización y la deformación, así como el estímulo es el campo eléctrico, el campo magnético y la tensión, respectivamente. (Bibes, 2012)...	11
2	Esquemas que ilustran: (a) los distintos tipos de acoplamientos que se presentan entre los órdenes ferroicos, (b) la relación entre materiales FE, FM y ME, (c) los ejemplos de algunos materiales y ubicación grafica del grupo de materiales al que pertenecen (Eerenstein et al., 2006).....	12
3	Ordenamiento de los momentos magnéticos en materiales magnéticos (Stephen T. Thornton, 2012).....	13
4	Variación de la magnetización espontánea M_s en función de la temperatura relativa T/T_c . Cuando $T = 0$ la magnetización es igual a la de saturación M_{sat} . Cuando T es igual a T_c la magnetización espontánea es cero (Askeland, 1996).....	14
5	(a) Desdoblamiento octaédrico. (b) Diagrama Tanabe-Sugano para Fe^{3+} alto espín ya sea en coordinación octaédrica o tetraédrica. En el eje vertical la letra E denota las transiciones electrónicas y en el eje horizontal los conjuntos de orbitales se describen por Dq y B es la constante de normalización (Cornell & Schwertmann, 2003).....	17
6	La curva de Bethe-Slater para la magnitud de la integral de intercambio como función de D/d , donde D es la separación de los átomos en un cristal, y d es el diámetro del orbital $3d$ (Wuttig & Liu, 2004).....	18
7	Acoplamiento magnético en óxidos de manganeso. Ilustración esquemática de la interacción de: (a) doble intercambio y (b) super-intercambio (Martin et al., 2010).....	19
8	El coeficiente de intercambio indirecto (RKKY) en función de la distancia interatómica (Yosida, 1957).....	21
9	(a) Diagrama esquemático de la configuración de los momentos magnéticos de una bicapa FM/AFM. (b) Lazo de histéresis de una bicapa de FeF_2/Fe a 10 K después del enfriamiento con campo aplicado. El campo de intercambio (H_E) y el campo coercitivo (H_c), están indicados (Melorose, Perroy, & Careas, 2015).....	22
10	(a) Variación de la coercitividad con el tamaño de partícula, para partículas cuya coercitividad depende de la anisotropía cristalina. (b) Variación de la coercitividad intrínseca H_{ci} con el diámetro de partícula D (Melorose et al., 2015).....	24
11	Curvas de magnetización en función del campo a diferentes temperaturas para partículas de Fe de 44 Å de diámetro (Melorose et al., 2015).....	26

Figura		Página
12	Dependencia del diámetro crítico y del tiempo de relajación con la temperatura de partículas esféricas de cobalto para 76 Å. La temperatura crítica es de 20 °C (Melorose et al., 2015).....	28
13	Estructura de dominios en una: (a) película en bulto, (b) película delgada con un espesor menor que el ancho del monodominio, (c) película delgada con un espesor del orden atómico (Tilley, 2004).....	29
14	Diagramas esquemáticos de los tres tipos de heteroestructuras de nanocompuestos de películas delgadas: (a) nanopartículas embebidas en un nanocompuesto tipo de matriz, (b) nanocompuesto laminar multicapas, (c) nanocompuesto heteroepitaxial alineado verticalmente (Chen et al., 2013).....	31
15	Estructura cristalina de la perovskita cúbica ideal. (a) Configuración con el sitio A en las esquinas y el sitio B (en azul) en el centro de la celda de coordinación 6. (b) Configuración con el sitio B en las esquinas y el sitio A (circulo verde) en el centro de coordinación 12. (c) Red cúbica tridimensional de la perovskita. (Rabe, Ahn, & Triscone, 2007).....	33
16	Representación de la celda unidad romboédrica (grupo espacial $R3c$) para el caso de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	35
17	Diagrama de fases magnética/electrónica para el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$, donde PI es aislante paramagnético, PM es metal paramagnético, FI es aislante ferromagnético, FM es metal ferromagnético, AFM es metal antiferromagnético y CI es aislante de espín canteado (Urushibara et al., 1995).....	40
18	Efecto Jahn-Teller para Mn^{3+} ($3d^4$). El ion Mn^{3+} (negro) se encuentra en el centro de un octaedro de oxígeno, como se muestra en la parte inferior de la figura. Cuando la simetría octaédrica se distorsiona en la simetría tetragonal mostrada, la energía del orbital $d_{3z^2-r^2}$ que apunta a lo largo de la dirección alargada (z) del enlace es la de menor energía. Dado que el orbital $d_{3z^2-r^2}$ inferior está lleno y el orbital superior $d_{x^2-y^2}$ está vacío el sistema puede bajar su energía. Dado que ambos estados t_{2g} divididos están llenos y su centro de gravedad se conserva los estados t_{2g} no contribuyen al ahorro energético total (Stöhr & Siegmann, 2006).....	41
19	Ordenamiento de la carga. Para un dopaje de $x = 0.5$, los electrones e_g se dispersan sobre los átomos de manganeso (circulo verde) debido a la repulsión coulombiana. Por esta distribución electrónica la red se deforma. Los oxígenos se encuentran ilustrados por los círculos color rojo (Fujishiro, Fukase, & Ikebe, 1998).....	42

Figura		Página
20	(a) Magnetización remanente vs ángulo θ del campo aplicado a la película de LSMO (001)/STO(001) a temperatura ambiente. El campo se aplicó en el plano de la película en función del ángulo θ como se muestra en el inserto. Inicialmente la muestra fue magnetizada positivamente, y luego las medidas de la magnetización fueron tomadas a campos externos de $H = 1$ kOe y $H = 0$. Magnetización en función de la temperatura durante el enfriamiento con campo aplicado de 50 kOe (FC) para (b) LSMO (25 nm)/STO(001), y (c) LSMO (25 nm)/NGO(110). (Berndt, Balbarin, & Suzuki, 2000).....	44
21	Estructura del BFO vista en (a) la dirección pseudocúbica [110], (b) dirección de polarización pseudocúbica [111], y (c) una vista general de la estructura pseudocúbica tridimensional. (d) La estructura magnética del BFO, incluyendo el ordenamiento antiferromagnético tipo-G y la formación de un momento ferromagnético débil (adaptación de Zavaliche et al., 2007). (e) Estructura cristalina romboédrica para el BFO (grupo espacial $R3c$).....	46
22	Ilustración esquemática del acoplamiento entre FE y AFM en BiFeO_3 . Al conmutar eléctricamente BiFeO_3 por medio de la conmutación ferroelástica apropiada (i.e., cambios en la polarización de 71° , 109° , y 180°) se observa un cambio correspondiente en la naturaleza del antiferromagnetismo (Martin et al., 2008).....	48
23	(a) Difractograma de rayos-X, (b) espectro EDS, y (c) micrografía de SEM del blanco cerámico de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	51
24	Representación esquemática (a) del confinamiento del plasma observado en el magnetrón convencional (Kelly & Arnell, 2000) y (b) de la cámara de erosión iónica y sus componentes principales: 1 - Enfriador de agua; 2 - Resistencias de calentamiento; 3 - Sustrato; 4 - Blanco; 5 - imanes permanentes; 6 - blindaje; 7 - Aislante; 8 - cable de rf; 9 - Termopar; 10 - Entrada de los gases; 11 - Sistema de bombeo. (Leite, Pereira, Da Silva, Dias, & Silva, 2006).....	53
25	Ilustración esquemática de los sistemas estudiados de LSMO/SOS en la parte superior de la figura y de BFO/LSMO/SOS en la parte inferior de la figura.....	55
26	(a) Imagen representativa del análisis químico por EDS. Las señales de Au, La, Sr, Mn, O y Si corresponden a las transiciones $M\alpha_1$, $L\alpha_1$, $L\alpha_1$, $K\alpha_1$, $K\alpha_1$, y $K\alpha_1$. Imágenes de campo claro de la sección transversal de la películas de LSMO con espesor de (b) 140 nm, (c) 60 nm, (d) y 40 nm. Imágenes de alta resolución para (e) 60 nm y (f) 140 nm. Se exhiben valores similares de las distancias interplanares y la misma orientación de crecimiento preferencial.....	60
27	Patrones DRX de las películas de LSMO depositadas a 500°C con diferentes espesores de las muestras de L40 (LSMO 40 nm), L60 (LSMO 60 nm), L120 (LSMO 140 nm). La Intensidad en escala logarítmica.....	61
28	Simulación estructural realizada a partir de los datos de DRX de las películas de LSMO de 40 nm. Se indica la dirección perpendicular al plano del sustrato, y se ilustra una región representativa en los planos (012) y (024).....	65

Figura		Página
29	Comportamiento del crecimiento de la capa ultra delgada de SiO ₂ . En los histogramas el Si (barras color gris), SiO _x (barras verdes) y SiO ₂ (barras rojas). Figura adaptada de (Khalilov et al., 2011).....	66
30	(a) Medidas de la magnetización en dependencia de la temperatura (ZFC- símbolo sólido, FC- símbolo abierto) realizadas a bajo campo magnético ($H_{dc} = 200$ Oe) para las películas delgadas L40, L60, y L140. El inserto en (a) es la curva de M^{-1} vs T obtenida a partir de las medidas de ZFC para la película L140. (b) Medidas de M vs T a alto campo ($H_{dc} = 50$ kOe) donde se indican las temperaturas a la que suceden las transiciones de los ordenamientos magnéticos.....	69
31	Ciclos de histéresis magnética (M vs H) de las películas delgadas de LSMO de las muestras (a) L40, (b) L60, (c) L140 tomadas a diferentes temperaturas de 2.5 a 400 K en barridos de campo magnético máximo de ± 40 kOe aplicado en dirección paralela a la muestra. Dependencia de (d) la magnetización máxima (M_{max}) y remanente (M_r), y (e) del campo coercitivo H_c en función de la temperatura.....	73
32	Caracterización magnética de la película delgada de LSMO 40 nm. (a) curva de M^{-1} vs T obtenida a partir de las medidas de ZFC. (b) isotérmicas vírgenes correspondientes a los lazos de histéresis en la Figura 31a.....	73
33	Patrones de DRX de las películas de LSMO con un tiempo de depósito de 15 min, sobre las cuales se procedió a depositar las películas de BFO.....	74
34	(a) Comparativo entre los patrones de DRX de las bicapas de BFO/LSMO/SOS para diferentes espesores de la capa de BFO de 15, 50, 70, 120, y 140 nm, y de la muestra L40. (b) patrones a escala lineal de las bicapas de BFO/LSMO/SOS. Los símbolos “+” y “*” indican la posición de los picos de las fases de BFO y LSMO, respectivamente, y el símbolo “ δ ” señala los picos asociados a la fase secundaria.....	76
35	Imágenes representativas de la sección transversal de los sistemas BFO/LSMO/SOS con espesores del BFO de (a) 15 nm (B15), (b) 50 nm (B50), (c) 70 nm (B70), (d) 120 nm (B120) y (e) 140 nm (B140). En todas las muestras el espesor de la capa de LSMO es de 40 nm.....	77
36	Simulación estructural del BFO correspondiente al grupo espacial $R3c$ en el sistema hexagonal (los parámetros estructurales fueron obtenidos de los patrones de DRX). Se indica la dirección perpendicular al plano del sustrato y se ilustra una región representativa de los planos (012) y (024).....	79
37	Imágenes representativas de TEM de sección transversal. Micrografías de campo claro de (a) una película de L40 sobre el sustrato de SiO ₂ /Si, (b) muestra B15, y (c) región de interfaz BFO/LSMO para la muestra B50. (d) HRTEM de la capa de BFO en la muestra B50. (e y f) Imágenes de HAADF de las nanoregiones de la capa de BFO en B50. (f) Análisis de STEM-EDX en una línea de exploración de 100 nm en B50.....	81

Figura	Página	
38	<p>Medidas de la magnetización en función de la temperatura (M vs T) para las muestras de BFO/LSMO/SOS con diferentes espesores de la película de BFO (15, 50, 70, 120 y 140 nm). (a) curvas de ZFC (símbolos sólidos) y curvas de FC (símbolos abiertos), $H_{dc} = 200$ Oe. En el inserto se muestra el comportamiento de la muestra L40 para la comparación. (b) Curvas de FC obtenidas bajo un campo de $H_{dc} = 50$ kOe..</p>	83
39	<p>Caracterización magnética de las bicapas BFO/LSMO/SOS con diferentes espesores de la película de BFO. Ciclos de histéresis M vs H medidos a diferentes temperaturas con $H_{m\acute{a}x} = \pm 40$ kOe para las bicapas (a) B15, (b) B50, (c) B70, (d) B120 y (e) B140.....</p>	87
40	<p>Caracterización magnética de las bicapas BFO/LSMO/SOS con diferentes espesores de la película de BFO. (a) isotermas vírgenes tomadas de los ciclos de histéresis de B15. (b) campo coercitivo H_c en función de la temperatura para las bicapas B15 y B50 comparadas con L40. Comparativo entre los ciclos M vs H de B15, B50 y L40 a (c) 2.5 K y (d) TA (300 K).....</p>	88
41	<p>Ciclos M vs H de B15 a 2.5 K. Después de haber sido obtenido el ciclo mayor a con un campo aplicado de ± 40 kOe, los lazos de histéresis menores fueron medidos a diferentes valores de campo magnético de inversión máxima desde -1.2 kOe (ligeramente por encima al valor de H_c) hasta -8 kOe.....</p>	89
42	<p>Caracterización por PFM de las películas de BFO sobre sustratos de LSMO/Si (muestra B50 y B140). Imágenes de amplitud y fase para la muestra B50 (a y b) y B140 (e y f). Perfil de fase que despliega conmutación de 180° en (c) para B50 y de 109° en (g) para B140. Topografía para las muestras (d) B50 y (h) B140. Voltaje aplicado de $1V_{pp}$.....</p>	93
43	<p>Medidas de ciclos de desplazamiento obtenidos en los modos de campo encendido "ON" y apagado "OFF" para B50 (a y b) y B140 (d y e). Comparación entre las intensidades del primer y segundo armónico para la muestra (c) B50 y (f) B140.....</p>	95

Lista de tablas

Tabla		Página
1	Momentos magnéticos para algunos iones expresado en magnetones de Bohr (μ_B).....	13
2	Compuestos ferromagnéticos y antiferromagnéticos. T_c , temperatura de Curie; T_N , temperatura de Néel (Takamura, 2013).....	20
3	Modelo semicovalente para el acoplamiento magnético de los iones de manganeso en manganitas tipo perovskita [La, M(II) MnO_3]. N es el número de enlaces semicovalentes el cual puede ser formado por un ion de manganeso con sus seis oxígenos vecinos. T_0 y T_c son las temperaturas de transición para el ordenamiento de enlace y el ordenamiento magnético, respectivamente. En la columna del esquemático de la configuración de espín-electrón los cationes marcados como 3+ y 4+, tienen un orbital vacío apuntando hacia los orbitales p del O^{2-} si estos están unidos por un guión (Goodenough, 1955).....	39
4	Parámetros optimizados en los procesos de depósito de las películas de LSMO y BFO..	55
5	Nomenclatura asignada a las muestras de LSMO/SOS y heteroestructuras de BFO/LSMO/SOS según el espesor.....	55
6	Parámetros reticulares a y c calculados del blanco cerámico y las películas de LSMO....	62

Tabla de abreviaturas y símbolos

ac	Corriente alterna
ALD	Depósito de capas atómicas (del inglés atomic layer deposition)
AFM	Antiferromagnético
BFO	BiFeO ₃ , ferrato de bismuto
BTO	BaTiO ₃ , titanato de bario
dc	Corriente directa
DRX	Difracción de rayos X
E	Campo eléctrico
emu	Unidad electromagnética
f	Frecuencia en Hz
FC	Enfriamiento con campo aplicado (del inglés field cooling)
FE	Ferroeléctrico, Ferroelectricidad
FM	Ferromagnético
H	Intensidad de campo magnético
H _c	Campo magnético coercitivo, coercitividad
H _E	Campo magnético de intercambio (del inglés exchange bias)
H _{dc}	Intensidad de campo magnético directo aplicado durante la medición de FC
IEC	Acoplamiento de intercambio entre capas (del inglés Interlayer exchange coupling)
nm	Nanómetro, unidad de longitud 1 nm= 1 x 10 ⁻⁹ m
N	Newton, unidad de fuerza
LSMO	Compuesto La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ , manganita de lantano con estroncio
M	Magnetización
MBE	Epitaxia de haces moleculares (del inglés molecular beam epitaxy)
MF	Multiferroico
ME	Magnetoeléctrico
M _r	Magnetización remanente
M _{máx}	Magnetización máxima
M _{sat}	Magnetización de saturación
MRG	Magnetorresistencia gigante
MRC	Magnetorresistencia colosal
Oe	Oersted, Unidad de intensidad de campo magnético en el sistema CGS
P	Polarización eléctrica
PLD	Depósito por ablación láser (del inglés pulsed laser ablation)
PM	Paramagnético
SPM	Superparamagnético
seg	Segundo
SEM	Microscopía electrónica de barrido (del inglés scanning electron microscopy)
TA	Temperatura ambiente
T _B	Temperatura de bloqueo
T _C	Temperatura de Curie
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (del inglés Transmission Electron Microscopy)
T _N	Temperatura de Néel
θ	Ángulo entre el campo magnético aplicado y el eje de anisotropía ó ángulo de Bragg.

Tabla de abreviaturas y símbolos (continuación)

rf	Radio frecuencia
STO	SrTiO ₃ , titanato de estroncio
SOS	Sustrato SiO ₂ /Si
V	Volumen
ZFC	Enfriamiento sin campo magnético aplicado (del inglés zero field cooling)

Capítulo 1. Introducción

En este capítulo se presenta el estado del arte, antecedentes y conceptos claves estrechamente relacionados con esta tesis. Se describen los fenómenos emergentes en las interfaces de óxidos complejos y multiferroicos, así como trabajos pioneros en la construcción de heteroestructuras multiferroicas basadas en películas delgadas de distintos materiales tipo perovskita. Con ello se identificó el objetivo y alcance de esta tesis.

1.1. Fenómenos emergentes en interfaces de óxidos complejos

Los materiales multiferroicos (MF) de una sola fase o compositos, que poseen dos o más ordenamientos ferroicos simultáneamente (como ferroeléctrico (FE), ferromagnético (FM), ferroelástico, entre otros) han generado un interés significativo debido a la funcionalidad adicional que estos acoplamientos ofrecen. Particularmente el acoplamiento magnetoeléctrico (ME) entre ordenamientos FE y FM, posibilita el control de la polarización eléctrica por un campo magnético y/o el control de la magnetización por un campo eléctrico (Nan, Bichurin, Dong, Viehland, & Srinivasan, 2008; Rhensius et al., 2011). Los materiales FE y FM se utilizan tradicionalmente en aplicaciones tales como medios de almacenamiento de información, condensadores, sensores, dispositivos optoelectrónicos y actuadores electromagnéticos (Martin et al., 2008; Waser, 2012), etc. La atención ha sido enfocada principalmente en materiales MF que combinan FE y FM en dos o más fases en arquitecturas ya sea horizontales o verticales donde la interacción entre los ordenamientos magnéticos y eléctricos, y las propiedades de transporte, revelan nuevos fenómenos físicos y prometen ser utilizados en el diseño de nuevos dispositivos funcionales basados en juntas túnel FE-MF, la conmutación de resistencia, efecto fotovoltaico, válvulas de espín de magnetorresistencia gigante, por mencionar sólo algunos (Hu, Nan, Sun, & Chen, 2015; Lu, Hu, Tian, & Wu, 2015).

Hoy en día, la capacidad de crear heteroestructuras perfectas atómicamente, de óxidos complejos de tipo perovskita, es decir con parámetros de red perfectamente acoplados ha sido enriquecida gracias al desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento de películas delgadas como la epitaxia de haces moleculares (MBE, por sus siglas en inglés de molecular beam epitaxy), ablación láser (PLD, por sus siglas en inglés de pulsed laser deposition), y depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés de atomic layer deposition). En los últimos años, se han reportado muchos estudios detallados sobre las interfaces MF epitaxiales, encontrando nuevos fenómenos físicos en las interfaces donde las propiedades exóticas y estados inesperados se originan a partir del acoplamiento entre la red cristalina, la carga, el orbital, y el

espín (Cui et al., 2016; Lu et al., 2015; P. Yu et al., 2010). En estas interfaces MF se producen fuertes fenómenos de acoplamiento tales como campo magnético de intercambio “*Exchange Bias*” (H_E), reconstrucción electrónica orbital, conmutación orbital, magnetismo de intercambio de resorte elástico “*exchange-spring magnet*” y procesos de interdifusión (Garcia, Bibes, & Barthélémy, 2015; Huijben et al., 2013).

La clave para el desarrollo de nuevos y mejores dispositivos se encuentra en el estudio de las interacciones, que se llevan a cabo en la interfaz entre las películas constituyentes de dichas heteroestructuras (Srinivasan, Priya, & Sun, 2015). Basándose en la idea de utilizar el momento magnético neto creado por un campo eléctrico en una película delgada magnetoeléctrica para cambiar la magnetización de una capa FM vecina a través del acoplamiento de intercambio se han llevado a cabo una extensa variedad de estudios que reportan el acoplamiento ME en diversas heteroestructuras de películas delgadas en forma de bicapas tales como CoFeO/BFO (Aimon, Kim, & Sun, 2015), LSMO/TMO (Tian et al., 2013), LSMO/BTO (Cui et al., 2015), LSMO/PMN–PT (Zhao et al., 2015), LSMO/PCMO (Niebieskikwiat, Hueso, Salamon, & Mathur, 2006). El diseño de tales estructuras hace viable la fabricación de válvulas de espín de magnetoresistencia gigante (MRG) (Hu, Nan, Sun, & Chen, 2015) y elementos de tunelamiento de magnetoresistencia (Garcia, Bibes, & Barthélémy, 2015), ofreciendo nuevas vías para aplicaciones en nuevos medios de almacenamiento de información y la espintrónica (Klein et al., 2007).

1.1.1. Óxidos complejos con estructura perovskita

Materiales de óxidos con estructura cristalina tipo perovskita o relacionadas han atraído un intenso interés de investigación en las últimas décadas. Estos materiales abarcan un amplio espectro de funcionalidades interesantes, tales como superconductividad a altas temperaturas, magneto resistencia colosal, propiedades anti- o ferromagnéticas, anti- o ferroeléctricas, piezoeléctricas y más recientemente ME, por mencionar algunas. La amplia variedad de propiedades y la física involucrada han dado lugar a extensos estudios para comprender la naturaleza fundamental de los sistemas existentes, así como a un mejor control y diseño de nuevos materiales para aplicaciones en la industria.

Entre los compuestos MF monofásicos, se han investigado ampliamente muchas familias de óxidos complejos, especialmente aquellos con estructura de perovskitas o tipo perovskita como los manganitas de tierras raras y los materiales bien conocidos a base de Bi (Lu et al., 2015; C. A. F. Vaz et al., 2010). Sin embargo, la mayoría de estos multiferroicos reportados hasta ahora son antiferromagnéticos (AFM) con temperaturas de Curie o Néel muy por debajo de la temperatura ambiente (TA). En esta área de estudio,

el compuesto BiFeO_3 (BFO), con estructura romboédrica tipo perovskita, que es un AFM y FE con temperatura de Curie de ~ 1090 K y temperatura de Néel ~ 640 K es, quizás, el material MF más investigado tanto experimental como teóricamente, apelando a su potencial uso en aplicaciones a TA. Sin embargo, tomando en cuenta su comportamiento AFM muchos esfuerzos se han centrado en el control de la estructura de dominios FE, los mecanismos de conmutación de dominios y el acoplamiento ME a través del intercambio extrínseco entre su ordenamiento MF y otros compuestos FM, FE, o MF en heteroestructuras epitaxiales o nanocompuestos donde surgen los fenómenos de interfaz mencionados anteriormente. Además de ser uno de los pocos multiferroicos libre de plomo, el BFO es un material débilmente FM a temperaturas criogénicas debido a un momento residual a causa de una estructura magnética de espín cantedo. Una descripción más detallada de los conceptos básicos de las perovskitas en términos de los grados de libertad de la carga, el espín, el orbital y la red cristalina se presentan en el Capítulo 3 de Antecedentes.

Una característica favorable del BFO es que cristaliza con la estructura romboédrica compatible con aquella de varios ferromagnetos medio-metálicos conocidos como $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, o $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (Smolenskiĭ & Chupis, 1982; Moya et al., 2012) lo que hace que sea posible combinarlo con estos materiales en heteroestructuras epitaxiales multifuncionales.

La manganita de lantano con estroncio $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) pertenece a la familia de los medio-metales, con polarización de espín experimental de casi el 100 %, y posee una alta temperatura Curie, por encima de 370 K, presenta anisotropía magnética (A. Chen, Bi, Jia, Macmanus-Driscoll, & Wang, 2013; Hu et al., 2015) y magnetorresistencia colosal (MRC) a TA (Park et al., 1998; Jonker & Van Santen, 1950; Wang, Usuki, Kumagai, & Kokawa, 2006). De este modo el LSMO tiene así un alto potencial para aplicaciones en espintrónica y en nuevos y funcionales dispositivos electrónicos.

1.1.2. Introducción a heteroestructuras multiferroicas en forma de bicapa

Estudios microscópicos sobre el acoplamiento entre materiales MF ME se han llevado a cabo recientemente (Boschker et al., 2011); sin embargo, sólo fueron enfocados en heteroestructuras depositadas sobre sustratos de óxidos monocristalinos como DyScO_3 (DSO), NdGaO_3 (NGO), LaAlO_3 (LAO) y SrTiO_3 (STO). Estos sustratos son incompatibles con la tecnología actual basada en Si (Yajima, Hikita and Hwang, 2011; Stankevič et al., 2013; Dho, Kim, Hwang, Kim, & Hur, 2003; Huijben et al., 2013). Por esta razón algunos trabajos muestran heteroestructuras multiferroicas integradas a obleas de Si. En reportes recientes sobre heteroestructuras horizontales de BFO/LSMO epitaxiales crecidas en sustratos de Si

tradicionales, emplearon primero heteroestructuras de STO/MgO/TiN crecidas sobre SiO₂/Si (S. S. Rao et al., 2013; Singamaneni et al., 2015; Singamaneni, Fan, Prater, & Narayan, 2014) con el fin de controlar los crecimientos.

Como se mencionó, la gran mayoría de los trabajos de investigación relacionados con el desarrollo de heteroestructuras de BFO/LSMO, se basan en los crecimientos epitaxiales sobre sustratos con alta cristalinidad, crecidos por técnicas de depósito muy caras y alto costo de escalamiento a nivel industrial. A pesar de que dicha heteroestructura es ampliamente estudiada en la actualidad, es importante mencionar que existen muy pocos trabajos donde se reporten su fabricación por la técnica de erosión iónica la cual es compatible con la tecnología de silicio. A su vez, los esfuerzos sobre el entendimiento de lo que sucede en la interfaz de estas heteroestructuras se enfoca esencialmente en el acoplamiento FM-AFM entre las capas, habiendo una amplia variedad de reportes sobre el fenómeno de H_E. Sin embargo, hasta donde fue posible no se han encontrado estudios sistematizados de los fenómenos eléctricos y magnéticos en el sistema BFO/LSMO y donde se consideren los efectos del espesor en las propiedades físicas, y su correspondiente respuesta a diferentes temperaturas.

Capítulo 2. Hipótesis, objetivos y estructura de la tesis

Atendiendo a todo lo anterior, como novedad científica investigativa, en este trabajo nos propusimos el estudio de las propiedades multiferroicas de películas delgadas de BFO/LSMO crecidas sobre sustratos comerciales de SiO₂/Si(100) por medio de la técnica de erosión iónica rf con magnetron.

2.1. Hipótesis

Si se crecen sistemas en base a películas delgadas de heteroestructuras de materiales multiferroicos que contemplan ordenamientos ferroeléctricos y ferromagnéticos, se encontrarán nuevos efectos en las propiedades físicas (magnetoeléctricas, piezoeléctricas, piezomagnéticas, electrostrictivas, magnetostrictivas) microscópicas y macroscópicas del sistema, en la interacción de las interfaces con campos eléctricos, magnéticos, o electromagnéticos externos.

2.2. Objetivo general

Estudio de los fenómenos eléctricos y magnéticos, surgidos en interfaces de heteroestructuras multiferroicas de BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ integradas a sustratos de SiO₂/Si(100) empleando la técnica de erosión iónica, con vistas a la posible aplicación en nuevos dispositivos para la microelectrónica.

2.3. Objetivos específicos

1. Fabricar los blancos cerámicos requeridos de modo que, siguiendo la arquitectura establecida en base a películas delgadas, se propicie la fabricación de cada una de las partes.
2. Evaluar cada uno de los procesos de depósito por erosión iónica de las componentes establecidas empleando técnicas de caracterización de la estructura cristalina, la morfología y la composición química como difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, espectroscopia de dispersión de energía, entre otras, según se requieran.

3. Crecer películas delgadas de espesores nanométricos y de alta calidad del compuesto ferromagnético $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ integradas a sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ como primera fase del sistema de bicapas, optimizando las condiciones de depósito y asegurando la reproducibilidad de los crecimientos.
4. Realizar un estudio sistemático de las propiedades estructurales y magnéticas de las monocapas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ estableciendo el menor espesor posible y garantizando las características necesarias para la subsecuente integración al sistema.
5. Crecer películas del compuesto multiferroico BiFeO_3 , con distintos espesores nanométricos sobre sustratos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ como segunda fase del sistema estudiado.
6. Realizar el estudio de las propiedades físicas como eléctricas y magnéticas en función de campos externos aplicados, y en función de la temperatura y la frecuencia, de las heteroestructuras de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ definidas; empleando el sistema de medidas de propiedades físicas (PPMS) y la microscopía de piezo-fuerza (PFM).
7. Escritura de al menos un artículo como primer autor, resultado del trabajo de investigación realizado así como la presentación de al menos un trabajo en un congreso nacional y otro internacional.

2.4. Metodología de la investigación

1. Se realizó una revisión exhaustiva de la literatura existente partiendo de los enfoques y materiales en perspectivas en el campo de los materiales multiferroicos, prefiriendo aquellos compuestos con estructura de perovskita o tipo perovskita de conformidad con los antecedentes internacionales y los del propio Grupo de Ferroeléctricos del CNyN enfocando la documentación en trabajos actuales (5 años a la fecha) descritos en revistas o sitios de alto impacto como Nature Materials, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Science, Nature Nanotechnology, reportes de la MRS, entre otros. Ello permitió identificar y establecer el compuesto químico ferroeléctrico BiFeO_3 y el ferromagnético $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ que se emplearon para la conformación de las fases de la heteroestructura horizontal objeto de estudio, así como establecer los sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ sobre los cuales se crecieron las películas.

2. Mediante seminarios con el comité de tesis se analizaron propuestas de arquitecturas de sistemas y las estrategias para la obtención y caracterización de cada una de las partes de estos, de modo que se estableció una arquitectura de las heteroestructuras en forma de capas horizontales. Se aseguró la viabilidad del proyecto conforme a la infraestructura con la que cuenta el CNYN.
3. De acuerdo a lo establecido en los puntos 1 y 2, se dispuso de los reactivos y materiales precursores necesarios y se procedió a la fabricación del blanco cerámico de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ por el método de reacción de estado sólido tradicional (para lo cual se emplearon mortero, horno, troquel y prensa hidráulica).
4. Posteriormente se llevó a cabo la fabricación de cada una de las capas de los apilamientos empleando el método de depósito por erosión iónica.
5. Cada uno de los procesos de depósito de las componentes establecidas fueron evaluados empleando técnicas de caracterización de difracción de rayos-x y microscopía electrónica de barrido equipado con espectroscopia de energía dispersiva y se establecieron las condiciones óptimas de depósito.
6. Se ejecutó la sucesión y ciclado de los puntos 4 y 5 según se concretó el sistema de heteroestructuras horizontales previamente establecido y permitía el cumplimiento de los objetivos trazados en el proyecto.
7. De tales resultados, se fabricaron una variedad de muestras divididas en dos etapas: primeramente se crecieron los sustratos de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ con distintos espesores (40, 60 y 140 nm). Seguidamente se crecieron las películas de BFO con distintos espesores (15, 50, 70 120 y 140 nm) obteniéndose cinco sistemas de $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ donde se mantuvo fijo el espesor de la película de LSMO en 40 nm.
8. Para la caracterización de los espesores, las muestras fueron preparadas por microscopio electrónico de barrido con una fuente de iones de Galio focalizados, colocando previamente un recubrimiento de oro por el método de evaporación para proteger la muestra durante la manipulación.
9. Se realizó una evaluación más detallada de la estructura cristalina, la morfología y la composición química de cada una de las partes y del sistema completo, empleando microscopía electrónica de

transmisión para la obtención de micrografías de sección transversal de alta resolución, en regímenes de campo claro y campo oscuro, y análisis químico por medio de espectroscopia de dispersión de energía.

10. Se llevó a cabo el análisis de los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización en los puntos anteriores durante el proceso de la misma caracterización.
11. Se efectuó la caracterización magnética de cada una de las muestras utilizando el sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) obteniendo los lazos de histéresis magnética y las curvas de ZFC y FC.
12. Se realizó el análisis y discusión de los resultados contando con la experiencia adquirida por el grupo participante en el proyecto y a través de la revisión de la literatura especializada.
13. Se llevó a cabo una exhaustiva investigación de los resultados magnéticos obtenidos en los puntos 11 y 12, lo que dio lugar a que las medidas fueran ratificadas en dos instancias diferentes para asegurar la confiabilidad y calidad de los resultados previo a la discusión final de las propiedades y fenómenos físicos encontrados.
14. Se utilizó la película de LSMO como electrodo inferior para realizar el estudio de la topografía y las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de las películas de BFO por microscopia de fuerza atómica y de piezofuerza.

La estructura de esta tesis se basa en la evolución natural de cómo se desarrolló la investigación. En el Capítulo 1 se presenta un resumen del estado del arte en el área de los materiales multiferroicos y la fabricación de heteroestructuras basadas en óxidos complejos tipo perovskita. En el presente capítulo se estipulan los objetivos y alcance de nuestro estudio; así como la metodología en donde se explica de manera detallada la serie de pasos que se llevaron a cabo para lograr los objetivos planteados. En el Capítulo 3 se exponen los antecedentes bibliográficos, estudios, trabajos y conceptos clave necesarios para la realización de esta tesis. Se presentan las características y propiedades en bulto y micrométricas de los materiales que conforman el sistema de películas delgadas tanto del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ como del BiFeO_3 ; enfatizando la explicación conceptual de los fenómenos físicos que se presentan en la interfaz de las bicapas de BFO/LSMO. El Capítulo 4 se enfoca en la descripción de los materiales y métodos utilizados

tanto para la fabricación del blanco cerámico de LSMO, como las condiciones para el depósito de cada una de las componentes del sistema BFO/LSMO/SOS, así como la descripción a detalle de las caracterizaciones estructurales, químicas, magnéticas y ferroeléctricas. El Capítulo 5 está dedicado a presentar los resultados y la discusión dividido en dos secciones: en la primera se presentan las propiedades estructurales, químicas y magnéticas de las películas delgadas de LSMO con distintos espesores nanométricos; encontrando un comportamiento superparamagnético (SPM) en las películas de LSMO más delgadas (40 y 60 nm) no reportado previamente y comportamiento FM para películas de mayor espesor (140 nm). En la segunda sección se describen las propiedades estructurales, magnéticas y ferroeléctricas de las bicapas de BFO/LSMO/SOS variando el espesor de la capa del BFO y manteniendo fijo el espesor de LSMO a 40 nm; enfocándonos en las capas de BFO más delgadas. Se encontró una novedosa fase ferromagnética coexistiendo con el orden ferroeléctrico a TA para las películas BFO con espesor menor que 50 nm. Dados los resultados obtenidos se propone un modelo basado en fuertes interacciones de acoplamiento de superintercambio que surge en la interfaz entre la subred $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ del BFO con la subred ferromagnética $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ del LSMO. Posteriormente se presentan las conclusiones de esta tesis, así como las recomendaciones para estudios futuros.

Capítulo 3. Antecedentes

3.1. Fenómenos físicos en las bicapas $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

3.1.1. Introducción a los materiales multiferroicos

Un orden ferroico (eléctrico, magnético, elástico, entre otros) implica que un material cristalino tiene un arreglo de largo alcance de alguna de sus propiedades microscópicas, lo que conlleva a una propiedad macroscópica. En general se le llama parámetro de orden. Hay dos propiedades fundamentales de los materiales ferroicos: una de ellas es que al aplicar un campo (eléctrico, magnético) externo éste sea capaz de modificar la dirección del parámetro de orden. La otra propiedad fundamental es la existencia de un ordenamiento espontáneo aún en ausencia del campo externo aplicado (Melorose, Perroy & Careas, 2015). Tres familias principales de materiales ferroicos han sido identificadas y clasificadas de acuerdo a sus parámetros de orden y propiedades relacionadas a estímulos externos: ferroeléctricos (FE), ferromagnéticos (FM) y ferroelásticos (Bibes, 2012). Para todos los órdenes ferroicos, el parámetro de orden exhibe una dependencia histerética con su campo conjugado como se muestra en la Figura 1.

El grado de investigación y el nivel de comprensión de los tipos de materiales ferroicos son muy diversos. Los materiales FM y FE se conocen desde los tiempos antiguos alrededor de 1920 y se han estudiado paralelamente de manera separada hasta principios de la década pasada (Bibes, 2012), mientras que el término ferroelasticidad se acuñó a inicios de los años 1950 (Salje, 2012).

Los materiales ferroeléctricos son aquellos en los que existe una transición de una fase de alta temperatura donde se comporta como un dieléctrico común (paraeléctrico), es decir, al aplicar un campo eléctrico se induce una polarización eléctrica, la cual tiende a cero cuando se elimina el campo externo; hacia una fase a baja temperatura en la que posee una polarización espontánea cuya dirección puede modificarse por la acción de un campo aplicado.

El estado ferroeléctrico es observado sólo debajo de una temperatura T_C , llamada punto de Curie, que es característica del material particular. Los ferroeléctricos más ampliamente estudiados y utilizados en la actualidad son los óxidos de estructura perovskita como $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ (PZT), BaTiO_3 (BTO), y BiFeO_3 (BFO), entre otros (Uchino, 2010). Del BFO hablaremos más adelante en este capítulo ya que es propósito del presente estudio.

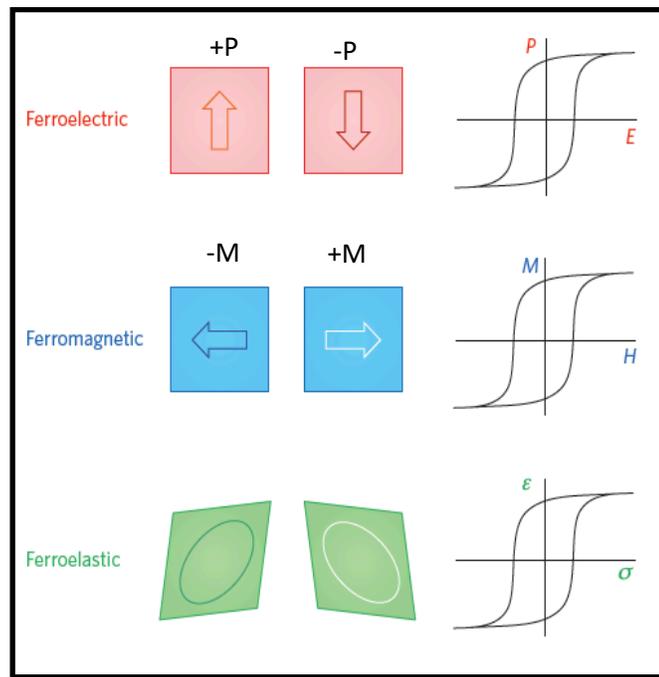


Figura 1. Representación esquemática y los ciclos de histéresis de los tres órdenes ferroicos primarios. El parámetro de ordenamiento para los materiales FE, FM y ferroelásticos es la polarización, la magnetización y la deformación, así como el estímulo es el campo eléctrico, el campo magnético y la tensión, respectivamente. (Bibes, 2012).

Otro tipo de ordenamiento ferroico es el ferromagnético. Los materiales ferromagnéticos experimentan una transición de fase desde alta temperatura donde no poseen un momento magnético neto (paramagnético), hacia una fase a baja temperatura con una magnetización espontánea incluso en ausencia de un campo aplicado. La magnetización neta es causada por los momentos magnéticos de los átomos, los cuales se distribuyen aleatoriamente en la fase a alta temperatura, es decir, por encima de la Temperatura de Curie, T_C y tienden a alinearse en una misma dirección cristalina por debajo de la T_C .

Por otra parte se encuentran los materiales ferroelásticos donde la propiedad microscópica es la deformación de la celda unidad. Un campo externo de tensiones genera un estrés que puede modificar la dirección de la deformación. Casi todos los materiales ferroeléctricos también son ferroelásticos y por lo tanto multiferroicos.

Históricamente, los estudios de investigación en los materiales ferroicos, y especialmente en el magnetismo y la ferroelectricidad, se han llevado a cabo de manera paralela e inconexos en su mayoría, hasta el “Renacimiento” de los materiales multiferroicos (MF) en la década pasada (Spaldin y Fiebig, 2005). Un material MF es aquel en el que al menos dos órdenes ferroicos coexisten, y con frecuencia están acoplados entre sí.

En los materiales MF los parámetros de orden ferroicos presentan un acoplamiento cruzado. El acoplamiento lineal es responsable de los efectos piezoeléctricos, magnetoelásticos y magnetoeléctricos (ME). Como se ilustra en la Figura 2a, el efecto piezoeléctrico directo resulta de inducir una polarización eléctrica en respuesta a una tensión mecánica. Así mismo, la magnetoelasticidad resulta de inducir un momento magnético neto en respuesta a una tensión. La respuesta inversa del efecto piezoeléctrico (magnetoelástico) es la inducción de una deformación al aplicar un campo eléctrico (magnético). Por su parte, el efecto ME es la producción de cambio en la polarización eléctrica cuando se aplica un campo magnético y viceversa, la generación de magnetización al aplicar un campo eléctrico.

En la Figura 2b y Figura 2c se representan los materiales eléctricamente polarizables (elipse morada, lado izquierdo) y los materiales magnéticamente polarizables (elipse azul, lado derecho). Dentro de cada elipse, los círculos representan a los materiales con polarización (FE, círculo verde) y magnetización (FM, círculo negro) espontánea. Los MF corresponden a la intersección entre las elipses y los círculos. El círculo más pequeño (café) en el medio denota a los sistemas que exhiben acoplamiento ME (Eerenstein, Mathur, & Scott, 2006).

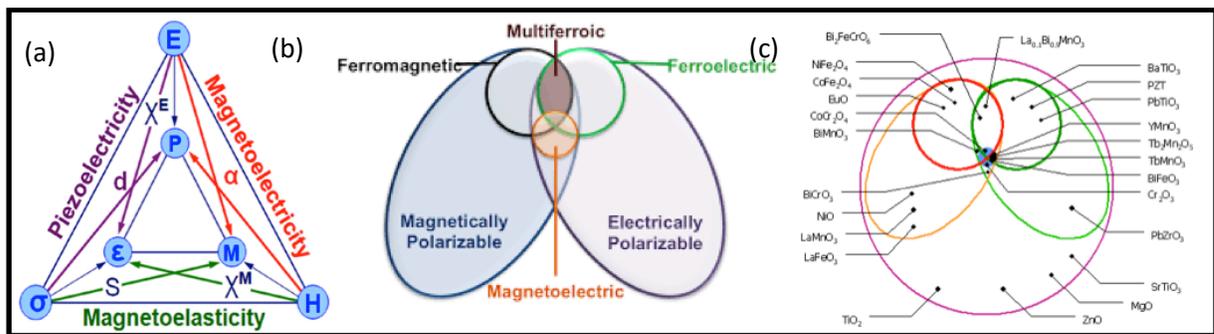


Figura 2. Esquemas que ilustran: (a) los distintos tipos de acoplamientos que se presentan entre los órdenes ferroicos, (b) la relación entre materiales FE, FM y ME, (c) los ejemplos de algunos materiales y ubicación grafica del grupo de materiales al que pertenecen (Eerenstein et al., 2006).

3.1.2. Materiales magnéticos

Como es bien sabido en el magnetismo, los efectos de temperatura más importantes surgen por debajo de la T_c , donde los materiales dejan de ser paramagnéticos y adquieren propiedades ferroicas, al convertirse en anti-, ferri- o ferromagnéticos (ver Figura 3). El cambio es reversible, es decir, el calentamiento por encima de la T_c ocasiona que el material regrese a su comportamiento paramagnético (PM). El comportamiento magnético de un material se determina midiendo su magnetización (\vec{M}) al aplicar un campo magnético (\vec{H} , campo aplicado) y se le describe matemáticamente como $\vec{M} = \chi_M \vec{H}$, donde χ

es la susceptibilidad magnética y puede tener un valor positivo si la magnetización de la muestra refuerza el campo, o negativo si la magnetización se opone al campo.

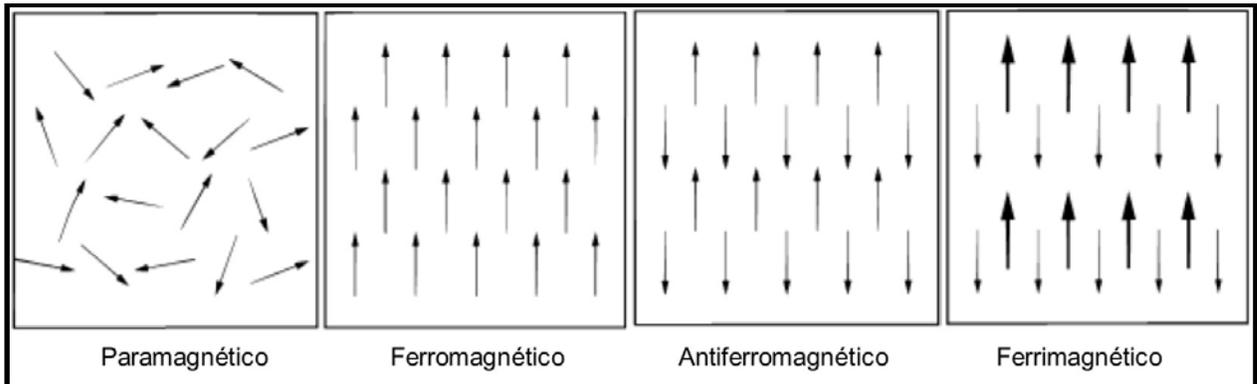


Figura 3. Ordenamiento de los momentos magnéticos en materiales magnéticos (Stephen T. Thornton, 2012).

El comportamiento magnético de los materiales está determinado en primera instancia por la estructura electrónica de los átomos constituyentes. El movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo y el momento magnético intrínseco del electrón, llamado espín, originan momentos magnéticos. Estas dos contribuciones i.e., espín y orbital, contribuyen al comportamiento magnético de cada átomo. Así el momento magnético de cada átomo queda expresado aplicando la cantidad μ_B conocido como el magnetón de Bohr correspondiente al momento magnético del electron

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (1)$$

La Tabla 1 ejemplifica algunos magnéticos y su momento magnético expresado en magnetones de Bohr (Chawla, 2012).

Tabla 1. Momentos magnéticos para algunos iones expresado en magnetones de Bohr (μ_B).

Ion	Momento magnético neto
Fe^{3+}	5
Fe^{2+}	4
Mn^{2+}	5
Co^{2+}	3
Ni^{2+}	2
Cu^{2+}	1

En resumen, un campo magnético que actúa sobre cualquier átomo induce un momento magnético causado por los electrones orbitando alrededor del núcleo. Cuando estos momentos se oponen al campo magnético, haciendo que la susceptibilidad magnética sea negativa (valores menores que cero) se le llama diamagnetismo, ya que los momentos magnéticos se alinean en dirección contraria al campo externo.

Por otra parte, cuando ciertos átomos tienen electrones no apareados, un momento magnético neto debido al espín electrónico está asociado con cada átomo. Cuando se aplica un campo magnético, los momentos se alinean con el campo, provocando susceptibilidad magnética positiva. De esta manera, el comportamiento ferromagnético es causado por la energía de los niveles parcialmente llenos del orbital $3d$ (i.e. hierro, níquel y cobalto). En los materiales ferromagnéticos, los momentos magnéticos se alinean fácilmente con el campo magnético aplicado debido a la interacción de intercambio, o refuerzo mutuo entre los momentos. Se logran obtener grandes magnetizaciones incluso para campos magnéticos pequeños, dando grandes valores de susceptibilidades $X_m \sim 10^6$. Por encima de la temperatura de Curie, para los materiales ferromagnéticos la susceptibilidad viene dada por la conocida ley de Curie-Weiss descrita por la ecuación

$$X_m = \frac{C}{T - T_C} \quad (2)$$

donde C es una constante que depende del material, T_C es la temperatura de Curie y T es la temperatura por encima de T_C donde el material es paramagnético. Cuando se aumenta la temperatura de un material ferromagnético o ferrimagnético, la energía térmica adicional aumenta la movilidad de los dominios, por lo que se promueve el ordenamiento aleatorio de los momentos, y también evita que estos permanezcan alineados cuando se elimina el campo. En consecuencia, la magnetización espontánea, la de remanencia, y el campo coercitivo se reducen a cero para altas temperaturas por encima de T_C , ver Figura 4 (Askeland, 1996).

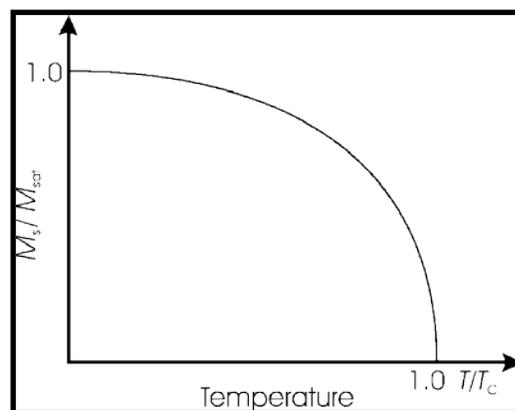


Figura 4. Variación de la magnetización espontánea M_s en función de la temperatura relativa T/T_c . Cuando $T = 0$ la magnetización es igual a la de saturación M_{sat} . Cuando T es igual a T_c la magnetización espontánea es cero (Askeland, 1996).

3.1.3. Tipos de magnetismo en óxidos de metales de transición

A continuación se describen las interacciones moleculares que explican las propiedades de los materiales magnéticos. La interacción de intercambio es la más fuerte de las interacciones magnéticas y es el origen de la alineación de los espines. La interacción spin-órbita crea magnetismo orbital, las parejas de espín, y dá lugar a la anisotropía magnetocristalina.

3.1.3.1. Energía de intercambio

Las interacciones que generan el campo molecular son de origen cuántico y están asociadas a las interacciones de los electrones que intervienen en los enlaces químicos. A ésta se le llama interacción de intercambio, lo que da lugar a una energía de intercambio. Para ilustrar este concepto nos enfocaremos en la importancia de los orbitales $3d$. La distribución electrónica de un ion o un átomo con muchos electrones d dá como resultado la repulsión electrostática de estos electrones. Esta interacción es equivalente a la repulsión coulombiana clásica entre cargas del mismo signo. La contribución total a la energía es obtenida sumando todas las diferentes interacciones electrón - electrón, y se encuentra sintetizada en la integral de Coulomb. Este término energético disminuye si los electrones se evitan entre sí. Ahora bien, los electrones con espines opuestos $\uparrow\downarrow$ tienden a ocupar regiones cercanas en el espacio, mientras que los electrones con espines paralelos $\uparrow\uparrow$ o $\downarrow\downarrow$ tienden a evitar ocupar la misma región en el espacio (se rechazan y se alejan). Así, la energía electrostática disminuye si todos los electrones tienen espines paralelos. En este caso los electrones ocupan orbitales d diferentes, tan lejanos los unos de otros como sea posible. Esta idea ha sido reforzada por la primera regla de Hund la cual nos dice que en átomos libres el estado de menor energía, estado basal, tiene tantos electrones con espines paralelos como sea posible. Esto es equivalente a decir que el estado basal de un átomo libre tiene un valor máximo de multiplicidad de espín, o el número cuántico equivalente S . Sin embargo, cuando el átomo es introducido en un sólido sucede otra interacción, el enlace químico. El enlace químico es el resultado de la unión de los electrones más externos de los átomos vecinos en los orbitales de enlace. Para que ocurra un enlace, y la energía del par de átomos en cuestión se reduzca, los espines de los electrones deben de ser antiparalelos $\uparrow\downarrow$. Sin embargo, la interacción de intercambio de electrones de átomos vecinos aún se mantiene presente, haciendo que los espines de los electrones adopten una orientación paralela.

En general, la energía de enlace es mayor que la energía de intercambio, y los electrones apareados se encuentran usualmente en sólidos y moléculas. Sí las fuerzas de enlace son débiles la energía de intercambio puede ser la dominante, y favorecer la presencia de electrones desapareados con espines paralelos $\uparrow\uparrow$ o $\downarrow\downarrow$.

En el caso de los metales de transición; el hierro es uno de los primeros elementos de transición. La configuración electrónica del ion Fe^{3+} es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ y para el ion Fe^{2+} es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$. En los óxidos de hierro, son los electrones $3d$ los que determinan las propiedades electrónicas, magnéticas, espectroscópicas, entre otras.

Un orbital es la región en el espacio ocupado por un único electrón o un par de electrones. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, el número máximo de electrones en cualquier orbital es dos y cuando esto se logra, los electrones deben tener espines opuestos. Hay cinco orbitales d disponibles cada uno con diferente orientación en el espacio; estos se direccionan en dos conjuntos, un conjunto que consiste de los orbitales d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} que tienen cuatro lóbulos (donde la densidad electrónica es máxima) cada uno dirigida entre los ejes de coordenadas del núcleo y el segundo conjunto que consiste de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ que tienen sus lóbulos dirigidos a lo largo de los ejes. En un átomo aislado estos cinco orbitales son degenerados, i.e. sus energías son iguales. En el estado fundamental, Fe^{3+} tiene cinco electrones d desapareados y Fe^{2+} tiene dos electrones apareados y 4 electrones desapareados.

En un sólido los electrones de los iones Fe interactúan con los de otros iones y esto conduce a un cambio en los estados de energía del hierro. En general, los iones de Fe pueden estar coordinados octaédricamente y como el Fe^{d^5} o d^6 tienen un número de coordinación de 6, lo que significa que hay seis lugares alrededor del centro metálico, donde se pueden unir los ligandos. Las interacciones entre los electrones de los ligandos y los electrones del centro metálico producen un desdoblamiento del campo cristalino, donde los orbitales e_g (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) son de alta energía, mientras que los otros tres orbitales t_{2g} (d_{xz} , d_{xy} , y d_{yz}), son de baja energía (ver Figura 5). Esto resulta de la interacción entre los orbitales y el campo del ligando. El campo de los ligandos se extiende casi hasta los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, por lo tanto, hasta tener contacto directo con estos dos orbitales. Debido a este contacto directo, se produce repulsión electrón-electrón grande entre los campos de ligandos y los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, lo que resulta en la alta energía que caracteriza a los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$. El campo de los ligandos sólo roza a través de los otros tres orbitales d_{xz} , d_{xy} , y d_{yz} . Ya que el campo de los ligandos no tiene un contacto directo con estos orbitales, por lo tanto, no se genera una repulsión electrón-electrón resultante los orbitales d_{xz} , d_{xy} , d_{yz} tienen menor energía que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ (ver Figura 5). A esta diferencia de energía entre los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ y los orbitales d_{xz} , d_{xy} , y d_{yz} se le conoce como desdoblamiento del campo cristalino, ver Figura 5a (Cornell & Schwertmann, 2003).

Los orbitales d pueden ser llenados de diferentes maneras. El estado de alto espín (AE) surge cuando un electrón ocupa cada orbital de modo que todos los electrones están desapareados (para el Fe^{3+}). Sí, la energía necesaria para colocar los electrones en el conjunto de orbitales de alta energía es mayor que la

energía de repulsión electrónica que se produce cuando los electrones están apareados, dos electrones pueden ser forzados hacia un orbital de menor energía lo que resulta en un espín apareado o estado de bajo espín (BE). En los óxidos de hierro, el Fe^{3+} se encuentra en el estado de alto espín, tanto en la coordinación octaédrica como en la tetraédrica. Para la coordinación octaédrica, la configuración del estado basal es $(t_{2g})^3 (e_g)^2$, i.e. los primeros tres electrones entran en los niveles t_{2g} y los electrones restantes el nivel e_g . La configuración del estado basal para el ion Fe^{3+} coordinado tetraédricamente es $(e_g)^2$ y $(t_{2g})^3$ (Cornell & Schwertmann, 2003).

De la misma manera que el conjunto de cinco orbitales d se divide por el campo electrostático de los ligandos que los rodean también lo pueden dividir los diversos estados multielectrónicos (multipletes) debido a la energía de intercambio. Las energías de los diferentes estados multiplete, surgen como consecuencia del desdoblamiento del campo del ligando (o campo cristalino) el cual puede ser representado como una función de la energía en el diagrama de Tanabe-Sugano (Figura 5b). Un diagrama de este tipo se utiliza para predecir las transiciones electrónicas entre los diferentes estados y para ayudar en la interpretación de espectros ópticos (Sherman y Waite, 1985).

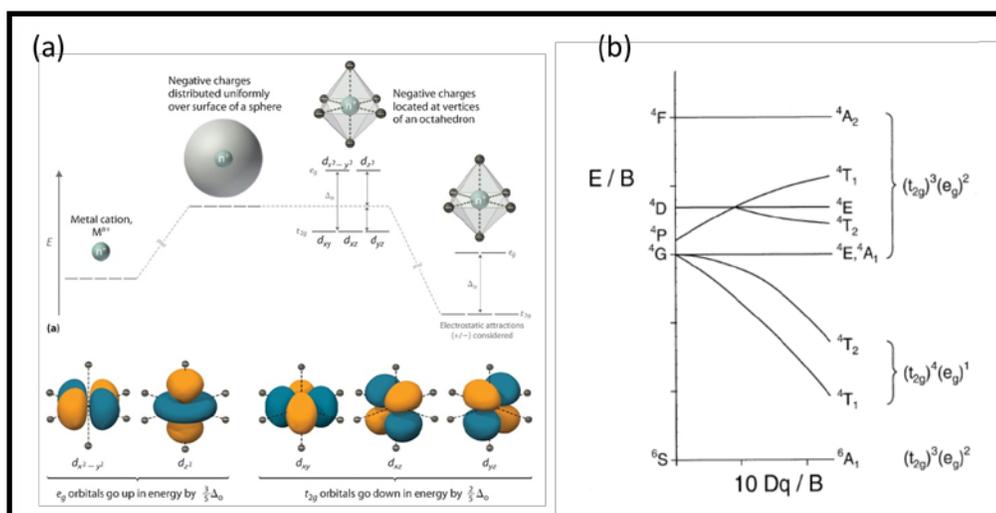


Figura 5. (a) Desdoblamiento octaédrico. (b) Diagrama Tanabe-Sugano para Fe^{3+} alto espín ya sea en coordinación octaédrica o tetraédrica. En el eje vertical la letra E denota las transiciones electrónicas y en el eje horizontal los conjuntos de orbitales se describen por Dq y B es la constante de normalización (Cornell & Schwertmann, 2003).

Los metales de transición $3d$ destacan debido a que los orbitales d se extienden alejándose del núcleo, por eso el enlace entre los orbitales d es débil y la energía de intercambio es de gran importancia. Conforme se exploran los elementos $3d$ de la tabla periódica, se encuentra con que los orbitales d se van compactando, lo que no favorece al enlace y aumenta la energía de intercambio. La interacción entre la energía de enlace y la energía de intercambio puede representarse en términos de la relación D/d , donde D es la separación atómica de los átomos y d es el diámetro de las orbitales d que interactúan. La

representación gráfica -diagrama de Bethe-Slater- de la integral de intercambio en función de D/d , se muestra en la Figura 6.

Si el valor de la interacción de intercambio es positivo, entonces se espera un comportamiento ferromagnético. De todos los metales de transición $3d$, solamente Fe, Co y Ni tienen valores positivos de D/d , y estos son los únicos elementos de transición $3d$ ferromagnéticos (Wuttig & Liu, 2004).

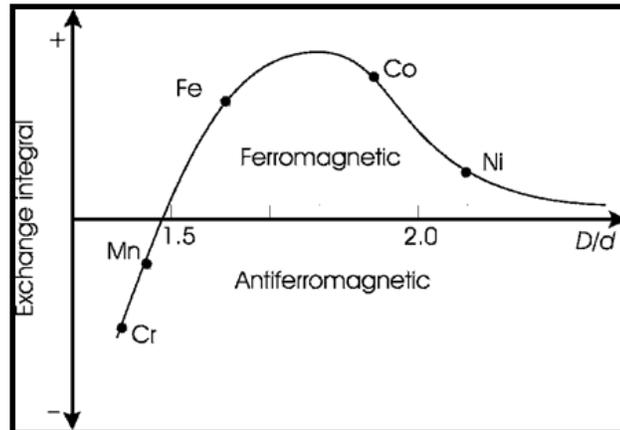


Figura 6. La curva de Bethe-Slater para la magnitud de la integral de intercambio como función de D/d , donde D es la separación de los átomos en un cristal, y d es el diámetro del orbital $3d$ (Wuttig & Liu, 2004).

3.1.3.2. Interacción de doble intercambio

En el mecanismo de doble intercambio, los dos iones magnéticos están separados por un anión como el oxígeno (Zener, 1951). La naturaleza del acoplamiento magnético en materiales como LaMnO_3 cambia si éste es dopado con Sr^{2+} o Ca^{2+} en el sitio del La^{3+} , creando un compuesto de valencia mixta (dos estados de valencia). El doble intercambio describe las propiedades magneto-conductoras de estos compuestos de valencias mixtas y estipula el mecanismo del salto de un electrón de un sitio a otro a través de la mediación del átomo de oxígeno. Es decir, debido a que el ion de O^{2-} tiene orbitales p llenos, el traslado de un ion a través de O^{2-} a otro ion se realiza en dos etapas. Por ejemplo: para el caso del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ el cual tiene iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} (en el caso de Fe_3O_4 estos son Fe^{2+} y Fe^{3+}), suponiendo que el campo de los ligandos es relativamente pequeño y que los orbitales $3d$ se llenaron siguiendo la regla de Hund los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} están llenos con electrones como se muestra en la Figura 7a con la flecha color azul oscuro. En estos materiales la conducción de electrones se lleva a cabo por este proceso de doble intercambio por el cual uno de los electrones en el sitio del Mn salta de ida y vuelta a través del oxígeno. Por lo tanto, el electrón se encuentra deslocalizado sobre todo el grupo de M-O-M y los átomos del metal se dice que son de valencia mixta. Esto es respaldado por el hecho de que durante los procesos de salto de electrones la inversión de espín no es permitida y por lo tanto es energéticamente más favorable, si la

estructura magnética de los dos iones de Mn es idéntica; entonces, la alineación de los momentos magnéticos alcanzada es ferromagnética (Martin, Chu, & Ramesh, 2010).

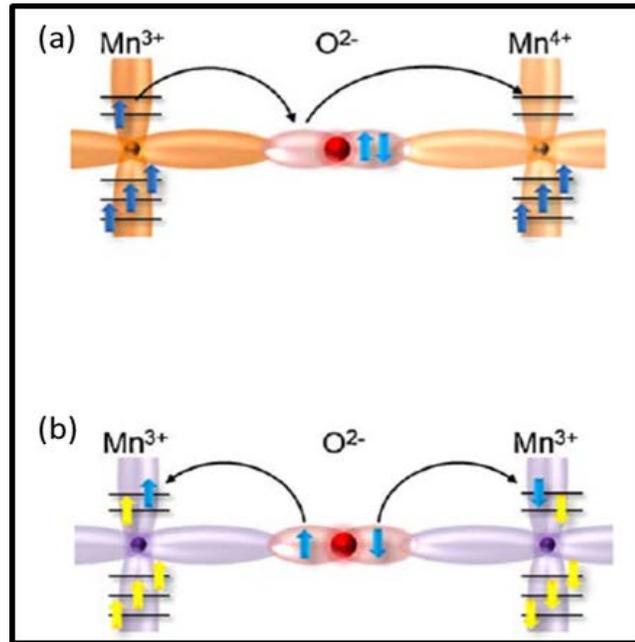


Figura 7. Acoplamiento magnético en óxidos de manganeso. Ilustración esquemática de la interacción de: (a) doble intercambio y (b) super-intercambio (Martin et al., 2010).

3.1.3.3 Interacción de super-intercambio.

La interacción de super-intercambio recibe su nombre a partir del hecho de que extiende el alcance de la interacción de intercambio que normalmente es corto a una interacción de mayor alcance. El super-intercambio es un efecto importante en compuestos sólidos iónicos donde los orbitales $3d$ de los metales de transición y $2p$ de los átomos de oxígeno o de flúor interactúan; y se describe como sucede el ordenamiento antiferromagnético a través de un sencillo argumento de enlaces de valencia. En la Figura 7b se muestra una ilustración esquemática del efecto de super-intercambio en el compuesto LaMnO_3 ; donde cada uno de los iones Mn^{3+} contiene cuatro electrones $3d$. Cuando estos átomos se enlazan con cierto grado de covalencia, mediante un anión O^{2-} , la única forma en la que la hibridación es posible es por medio de la donación de electrones de los iones de oxígeno a los iones de manganeso. Por la regla de Hund, el espín del electrón donado al ion de Mn ubicado a la izquierda (ver Figura 7b) debe de ser igual a los espines del ion de Mn, lo que deja un electrón con espín opuesto en el orbital p del oxígeno para ser donado al ion de Mn ubicado al lado derecho (ver Figura 7b). Por el mismo argumento, este enlace solamente puede llevarse a cabo si los espines del ion de Mn de la derecha son opuestos al ion de Mn de la izquierda. Lo que finalmente ocurre es que el enlace mediado por el oxígeno conlleva a un ordenamiento de espines antiparalelos de los iones de Mn vecinos más cercanos.

Es de esperarse que la T_N incremente con el grado de covalencia. En la Tabla 2 se muestra una serie de óxidos de metales de transición $3d$ donde se indican las temperaturas características de los ordenamientos ferromagnéticos o antiferromagnéticos. Además, la forma de los orbitales p (tipo mancuerna) sugiere que la interacción incrementa para formar una configuración lineal M-O-M, y será mínima para una configuración angular de 90° . De esta manera, es notorio que tanto el enlace químico como la cristalografía juegan un papel importante en la efectividad de las interacciones magnéticas.

Tabla 2. Compuestos ferromagnéticos y antiferromagnéticos. T_c , temperatura de Curie; T_N , temperatura de Néel (Takamura, 2013).

Compuestos Ferromagnéticos T_c/K		Compuestos Antiferromagnéticos T_N/K	
Fe	1043	CuF ₂	69
C	1388	K ₂ NiF ₄	97
Ni	627	$\alpha - Mn$	100
Gd	293	MnO	116
Tb	220-230	FeO	198
Dy	87-176	CoO	293
CrO ₂	386	Cr	310
SmCo ₅	973	LaFeO ₃	750
Nd ₂ Fe ₁₄ B	573	$\alpha - Fe_2$	950

3.1.3.4. Interacción de acoplamiento RKKY

El intercambio Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) (Kittel, 2010; Martin et al., 2010), a diferencia de las interacciones de doble intercambio y super-intercambio, no se encuentra vinculado con la relación entre enlace y magnetismo sino que se basa en el concepto de que un momento magnético local puede inducir una polarización de espín en el mar de electrones que lo rodea. Estos estudios han demostrado que la polarización del espín de los electrones de conducción oscilan en signo en función de la distancia del momento localizado y la información de espín puede ser acarreada a través de distancias relativamente largas (Figura 8). Este acoplamiento ha sido propuesto para explicar el acoplamiento en sistemas semiconductores magnéticos muy diluidos donde los iones magnéticos se encuentran muy alejados unos de otros como para interactuar y el signo de este acoplamiento depende de la distancia entre los iones magnéticos (Yosida, 1957). El coeficiente de intercambio RKKY j oscila de positivo a negativo en función de la separación de los cambios de iones y tiene la naturaleza oscilatoria amortiguada como se muestra en la Figura 8.

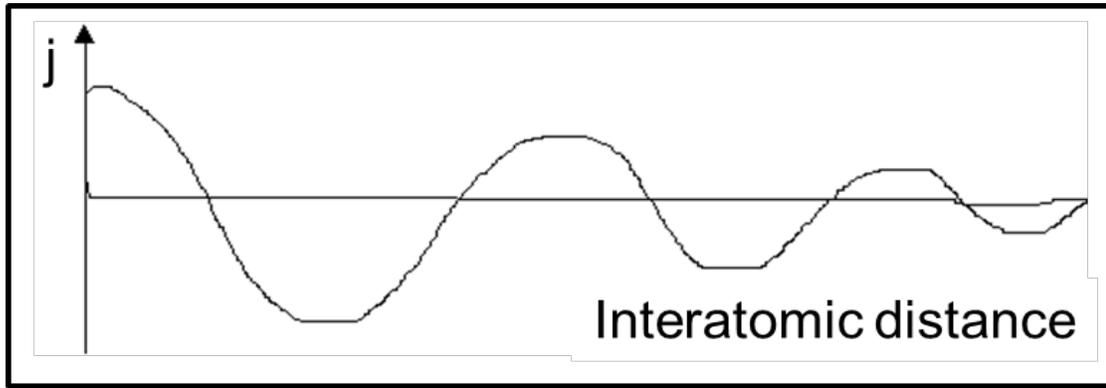


Figura 8. El coeficiente de intercambio indirecto (RKKY) en función de la distancia interatómica (Yosida, 1957).

3.1.4. Campo de intercambio

El efecto del campo de intercambio conocido como “exchange bias” (H_E) se manifiesta en las interfaces entre un material ferromagnético y otro antiferromagnético cuando se enfrían por debajo de la T_N de la capa AFM, siempre y cuando el FM tenga una T_C mayor a la T_N del AFM. El origen de H_E lo estudiaron Meiklejohn y Bean en 1956 al estudiar partículas de Co embebidas en su óxido AFM nativo (CoO) (Meiklejohn & Bean, 1956). Desde entonces el fenómeno ha sido observado en diferentes sistemas formados por interfaces FM-AFM, tanto en nanopartículas, materiales no-homogéneos, así como en sistemas de películas delgadas donde un material FM es crecido sobre monocristales AFM. Los sistemas de heteroestructuras epitaxiales como las bicapas de películas delgadas son favorecidas debido a la mejora en el control sobre la interfaz y dado que son más compatibles para el desarrollo de nuevos dispositivos. Las posibles aplicaciones incluyen imanes permanentes, medios de grabación magnéticos, o estabilizadores de dominio en cabezales de impresión basados en magnetoresistencia anisotrópica. Sin embargo, el mayor interés se ha producido debido a la magnetorresistencia gigante (GMR).

La idea básica del H_E se puede observar en la Figura 9 donde se ilustra la interacción entre un material ferromagnético y otro antiferromagnético. Cuando se aplica un campo magnético externo en una región de temperaturas $T_N < T < T_C$, los momentos magnéticos del FM se alinean con el campo, mientras que los momentos magnéticos del AFM se mantienen ordenados aleatoriamente como se observa en la Figura 9a en el inciso (i). Conforme se enfría la bicapa a $T < T_N$ en presencia de un campo, los momentos magnéticos del AFM más próximos a los momentos magnéticos del FM se alinean paralelamente o ferromagnéticamente a los del FM debido a la interacción en la interfaz, y los momentos magnéticos localizados en planos más distantes a la interfaz mantienen el orden AFM para producir una magnetización neta igual a cero (Figura 9a ii). Cuando el campo se invierte, los momentos FM empiezan a conmutar. No obstante, debido a la gran anisotropía AFM estos momentos antiferromagnéticos se mantienen sin cambio

(Figura 9a iii). Por la tanto, los momentos AFM en la interfaz que anteriormente se alinearon con los momentos magnéticos de la capa FM intentan impedir la conmutación de los momentos FM. En otras palabras, los momentos AFM en la interfaz ejercen un torque microscópico en los momentos del FM para mantenerlos en su posición original (ferromagnéticamente alineados en la interfaz). Como resultado, el campo necesario para la conmutación completa de los momentos FM es mayor cuando está en contacto con la capa AFM, ya que es necesario un campo extra para vencer el torque ejercido por los momentos AFM en la interfaz. Sin embargo, una vez que se lleva a cabo la conmutación completa de los momentos magnéticos y que el campo regresa a su dirección original, los momentos FM iniciarán a conmutar a campos más pequeños, debido a la interacción con los momentos del AFM en la interfaz que ahora ejercen un torque en la misma dirección del campo magnético. Por tal motivo el ciclo de histéresis FM es desplazado en la dirección del campo (Figura 9b). A pesar de que éste es un simple modelo fenomenológico, nos ofrece una imagen intuitiva, ya que hay poca comprensión cuantitativa de estos fenómenos (Fan et al., 2013)

Los efectos relacionados con el H_E han sido investigados utilizando varias técnicas experimentales. La técnica más utilizada es la obtención de ciclos de histéresis (magnetización en función del campo aplicado), utilizando una amplia variedad de instrumentos como SQUID (S. M. Wu et al., 2010, 2013), magnetómetro de muestra vibrante (VSM) (Boschker et al., 2011), entre otros. La información principal obtenida a partir de estas técnicas es el corrimiento del ciclo, H_E y H_C , (ver Figura 9b), aunque es importante tener en cuenta que es posible obtener cierta información de la anisotropía a partir de la forma del ciclo de histéresis.

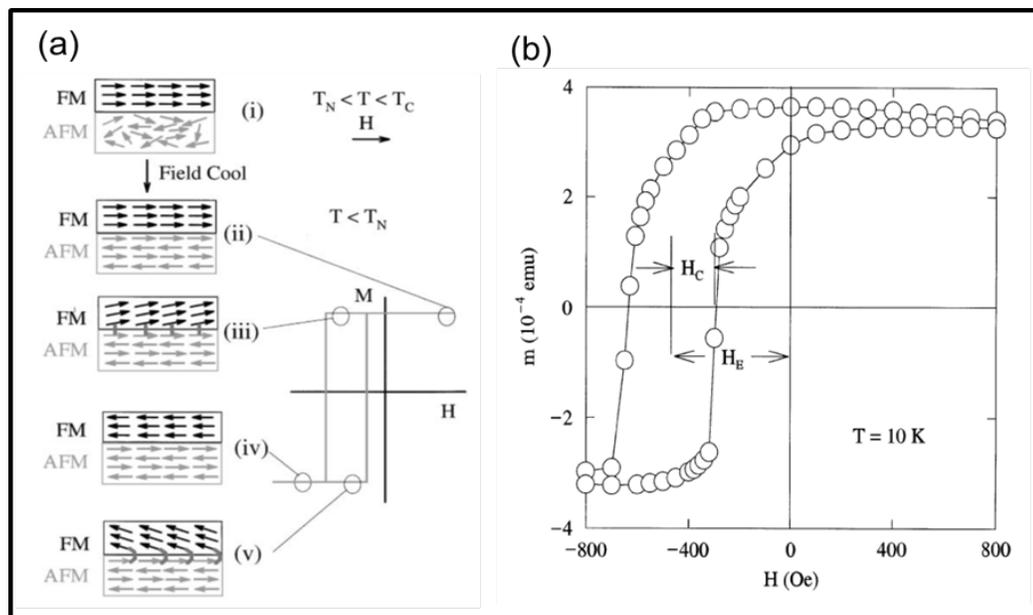


Figura 9. (a) Diagrama esquemático de la configuración de los momentos magnéticos de una bicapa FM/AFM. (b) Lazo de histéresis de una bicapa de FeF_2/Fe a 10 K después del enfriamiento con campo aplicado. El campo de intercambio (H_E) y el campo coercitivo (H_C), están indicados (Melorose, Perroy, & Careas, 2015).

3.1.5. Superparamagnetismo

Cuando el valor medido de una propiedad física o mecánica depende del tamaño de la muestra, se dice que la propiedad exhibe un efecto de tamaño. En general, solamente las propiedades que son sensibles a la estructura exhiben efecto de tamaño. Entre las propiedades magnéticas, la magnetización de saturación (M_{sat}), por dar un ejemplo, es independiente del tamaño del espécimen al menos hasta la cantidad de átomos en la que la superficie es significativa comparada con el número total de átomos en el volumen de la muestra. Por otra parte, la coercitividad, H_c , exhibe un efecto de tamaño muy pronunciado, i.e. la coercitividad de nanopartículas de Fe de 150 Å de diámetro es 10^4 veces mayor que la del Fe en bulto. A continuación se hablará de las propiedades magnéticas en películas delgadas.

Las partículas multidominio pueden mantenerse en estado saturado solamente al aplicar campos mayores al campo de desmagnetización; una vez que este campo es eliminado, la energía magnetoestática asociada con el estado de saturación subdivide la partícula en dominios y reduce la magnetización. Una partícula monodominio siempre se encuentra en estado saturado por definición, en el sentido de que se encuentra magnetizada espontáneamente en una sola dirección en todo su volumen, pero no en el sentido de que su M_{sat} sea paralela al campo aplicado. Un análogo exacto del vector de M_{sat} de una partícula monodominio se puede representar por el giro de una aguja de una brújula, donde la aguja es un imán permanente con un campo de desmagnetización de más 50 Oe, pero el campo terrestre, de unas cuantas décimas de Oersted (Oe) pueden rotarlo fácilmente.

Otra forma de entenderlo es centrarse en las energías involucradas. Es decir, una esfera de material magnético saturado, cualquiera que sea su tamaño, siempre debe tener una cierta energía magnetostática por unidad de volumen. Si la esfera originalmente es multidominio, cierta energía magnetostática debe ser suministrada por el campo aplicado; en el caso contrario, si originalmente es monodominio, esta energía siempre está presente, en todas las magnitudes de campo incluyendo a campo cero. Por esta razón, un campo aplicado no tiene que vencer el campo de desmagnetización para conmutar la M_{sat} ; en el límite donde la anisotropía es cero, la M_{sat} puede ser rotada por campos infinitesimalmente pequeños.

La coercitividad (H_c) es una propiedad magnética que se mide por la intensidad del campo magnético que se debe aplicar a un material FM para reducir su magnetización a cero después de que éste ha sido magnetizado hasta la saturación. Se destaca por diversas características, entre otras por: (1) debe ser alta, al menos superior a unos cientos de Oe, de tal manera que pueda considerarse de valor para aplicaciones de dispositivos magnéticos, y (2) es una cantidad que se obtiene fácil a partir de cálculos teóricos del ciclo de histéresis. H_c es dependiente del tamaño de la muestra como se ilustra en la Figura 10; conforme el tamaño se reduce, la coercitividad aumenta y por lo general pasa a través de un máximo y, luego, tiende

hacia cero. La Figura 10a ilustra este máximo en la coercitividad para tres materiales diferentes de Fe, Co, CoO-Fe₂O₃ y donde para compuestos como Fe₃O₄, BaO-6FeO₃, MnBi el máximo de coercitividad aún no es alcanzado. Debe tenerse en cuenta el rango muy grande de las variables: los valores de H_c varían sobre tres órdenes de magnitud mientras los tamaños de partícula sobre cinco. La relación de la variación de la coercitividad con el diámetro (*D*) de la partícula se muestra en la Figura 10b donde se pueden distinguir las siguientes regiones:

- (a) multidominio, la magnetización cambia debido al desplazamiento de las paredes de dominio;
- (b) monodominio, las partículas al tener un diámetro menor al diámetro crítico (*D_s*), se convierten en monodominio, y en este intervalo de tamaños la coercitividad alcanza su máximo. Las partículas de tamaño menor al crítico cambian su magnetización debido a la rotación del momento magnético. No obstante, más de un mecanismo de rotación puede estar involucrado;
- (c) a medida que el tamaño de partícula disminuye por debajo de *D_s* la coercitividad también disminuye, debido a los efectos térmicos;
- (d) por debajo de cierto diámetro crítico (*D_p*) la coercitividad es cero debido a los efectos térmicos nuevamente, los cuales ahora son lo suficientemente fuertes para que la magnetización total del ensemble de partículas previamente saturadas sea cero. A dichas partículas se les llaman superparamagnéticas (SPM) (Melorose et al., 2015).

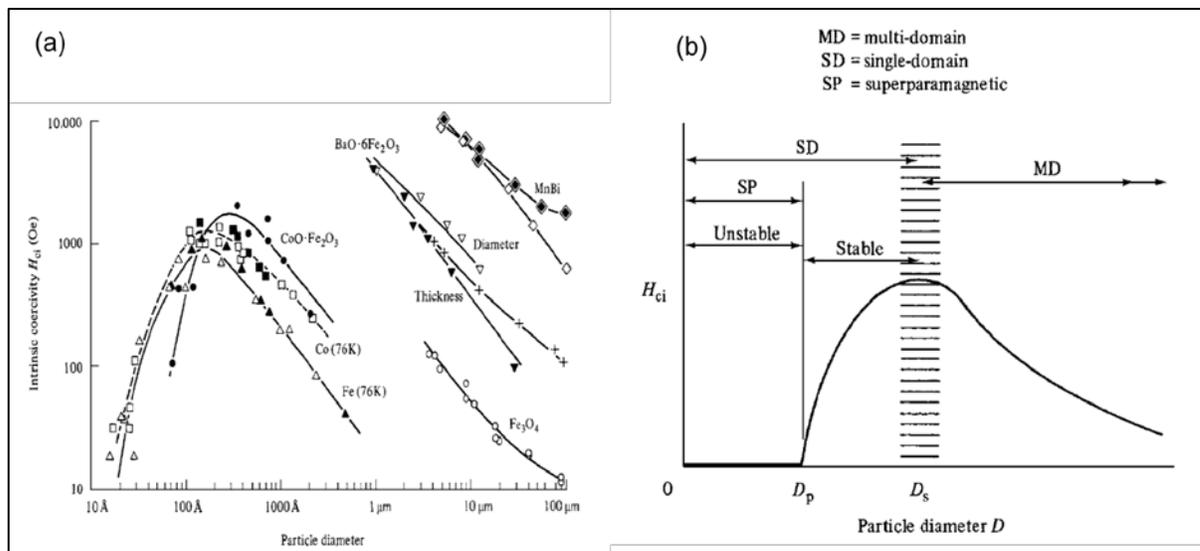


Figura 10. (a) Variación de la coercitividad con el tamaño de partícula, para partículas cuya coercitividad depende de la anisotropía cristalina. (b) Variación de la coercitividad intrínseca H_{ci} con el diámetro de partícula D (Melorose et al., 2015).

Considere un ensemble de partículas monodominio, uniaxiales cada una con una densidad de energía de anisotropía $E = K \sin^2\theta$; donde K es la constante de anisotropía y θ el ángulo entre M_{sat} y el eje de fácil magnetización. Si el volumen de cada partícula es V , entonces la barrera de energía ΔE que se debe superar antes de que una partícula puede revertir su magnetización es KV . Ahora bien, a escala microscópica en un material cualquiera, se están produciendo continuamente fluctuaciones de energía térmica. En 1949 Néel señaló que si las partículas monodominio se hicieran lo suficientemente pequeñas, KV se haría tan diminuta que las fluctuaciones de energía podrían superar las fuerzas de anisotropía e invertir la magnetización espontáneamente de una dirección de fácil magnetización a otra, incluso en ausencia de un campo aplicado. Cada partícula tiene un momento magnético $\mu = M_s V$ y si se aplica un campo, este tenderá a alinear los momentos, mientras que la energía térmica tenderá a desalinarlos. Esto es igual que el comportamiento de un paramagnético típico, con una notable excepción, el momento magnético por átomo o ion paramagnético es de sólo unos pocos magnetones de Bohr (μ_B), mientras que en un SPM las partículas tienen un momento relativamente enorme (i.e. una partícula esférica de Fe de 50 Å de diámetro contiene 5560 átomos y momento de $\sim 12\,000 \mu_B$). Como resultado Bean y Livingston, 1959 acuñaron el término superparamagnetismo para describir este tipo de comportamiento.

Sí $K = 0$, de modo tal que cada partícula del ensemble no tiene anisotropía, entonces el momento magnético de cada partícula puede apuntar en cualquier dirección, por lo tanto se aplica la teoría clásica del paramagnetismo. En el caso contrario, cuando $K \neq 0$ y las partículas se encuentran alineadas con sus ejes de fácil magnetización paralelamente entre sí, las direcciones de los momentos se encuentran cuantizadas fuertemente, ya sea paralela o antiparalelamente al campo, entonces se aplica la teoría cuántica.

En el caso intermedio de las partículas no alineadas con $K \neq 0$, no obedecerán ni la teoría clásica ni la cuántica, ya que no todas las partículas tienen exactamente el mismo tamaño, entonces el momento por partícula no es constante. Sin embargo, dos aspectos del comportamiento superparamagnético son siempre ciertos:

1. Las curvas de magnetización medidas a diferentes temperaturas coinciden cuando la magnetización es trazada como una función del campo aplicado.
2. No hay histéresis, de modo que, tanto la capacidad de remanencia y coercitividad son cero. Esto significa que se trata de partículas que tienen diámetros menores que el valor crítico.

En la Figura 11 se ilustran ambas características, las cuales fueron medidas en partículas finas de hierro dispersas en mercurio sólido. La Figura 11a muestra curvas M vs H exhibiendo un comportamiento SPM

típico medido a 4.2, 77 y 200 K. La Figura 11b exhibe la superposición de las curvas M vs H/T medidas a 77 y 200 K. Sin embargo, a 4.2 K las partículas no tienen la suficiente energía térmica para alcanzar equilibrio térmico con el campo aplicado durante el tiempo requerido para la medición, y aparece una histéresis.

Cuando aparece una histéresis no se observa el comportamiento SPM, debido a que las partículas de cierto tamaño son enfriadas por debajo de una temperatura particular, o cuando el tamaño de la partícula crece por encima del tamaño crítico (D_p) a una temperatura constante. Para determinar estos valores críticos de temperaturas o tamaños se debe tener en cuenta la razón de cambio a la cual se alcanza el equilibrio térmico.

Consideremos en primer lugar el caso en que el campo magnético aplicado es cero; luego supongamos que el ensemble de partículas uniaxiales ha sido llevado a un estado inicial de magnetización (M_i) por medio de un campo aplicado. Posteriormente si el campo es removido en un $t = 0$, en este momento algunas partículas del ensemble invertirán su magnetización inmediatamente, puesto que su energía térmica es mayor que la energía promedio y la magnetización del ensemble comienza a disminuir.

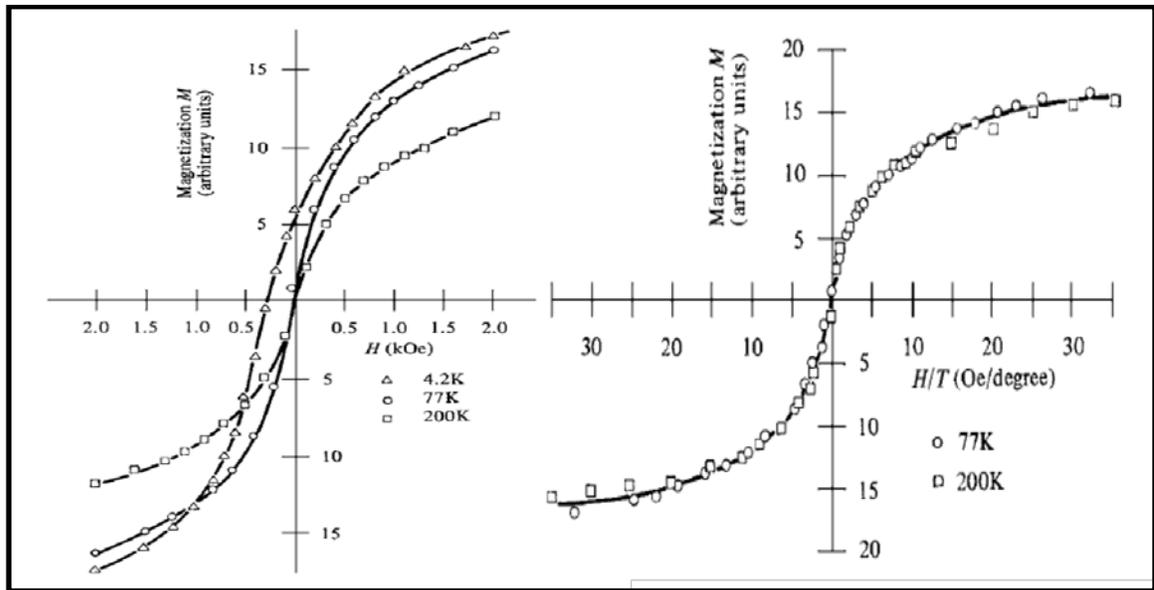


Figura 11. Curvas de magnetización en función del campo a diferentes temperaturas para partículas de Fe de 44 Å de diámetro (Melorose et al., 2015).

La razón del decaimiento en cualquier momento posterior será proporcional a la magnetización existente en ese tiempo y al factor de Boltzmann $e^{-KV/kT}$, que brinda la probabilidad de que una partícula tenga la suficiente energía térmica para vencer la brecha energética $\Delta E = KV$ requerida para la inversión. Por lo tanto,

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M e^{-KV/kT} = \frac{M}{\tau}, \quad (3)$$

con
$$\frac{1}{\tau} = f_0 e^{-KV/kT}, \quad (4)$$

donde K es la anisotropía, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del sistema y V es el volumen de la partícula. Aquí la constante de proporcionalidad f_0 se llama el factor de frecuencia y tiene un valor de alrededor de 10^9 seg^{-1} . Este valor es ligeramente dependiente del campo y se puede considerar como una constante. La constante τ se denomina tiempo de relajación. El valor de τ es el tiempo para el cual la M_r disminuye en $1/e$ (o el 37 % de su valor inicial). Si el estado inicial es el estado saturado, entonces $M_i = M_{\text{sat}}$. Para saber cómo la magnetización remanente, M_r , disminuye con el tiempo reacomodamos los términos en la ecuación 3 e integramos

$$\int_{M_i}^{M_r} \frac{dM}{M} = - \int_0^t \frac{dt}{\tau} \quad (5)$$

donde
$$n\left(\frac{M_r}{M_i}\right) = -\frac{t}{\tau} \quad (6)$$

resultando que
$$M_r = M_i e^{-t/\tau} \quad (7)$$

Debido a que el volumen de la partícula V y la temperatura T están en la parte exponencial (ecuación 4), el valor de τ depende fuertemente de estas cantidades. Además, τ varía muy rápidamente con el V ; cambios relativamente pequeños en τ no produce un gran cambio en el valor correspondiente de V . De este modo se logra especificar un valor cercano al límite superior del volumen para el comportamiento superparamagnético dejando que $\tau = 100 \text{ seg}$ defina la transición al comportamiento estable. Si este tiempo se aumentara a $1\,000 \text{ seg}$, el valor del volumen máximo para el comportamiento SPM aumentará muy poco. Por esta razón se elige el valor de 100 seg ya que es aproximadamente el tiempo necesario para medir la remanencia de un espécimen. De este modo, según la ecuación 4 $10^{-2} = 10^9 e^{-KV/kT}$, donde $-KV/kT = 25$. Por consiguiente, la transición a un estado estable ocurre cuando la barrera de energía es igual a $25 kT$. Para partículas uniaxiales

$$V = \frac{25kT}{K} \quad (8)$$

Y el diámetro D_p correspondiente puede calcularse para cualquier forma de partícula. La Figura 10b marca el límite superior del superparamagnetismo y los términos "estables" e "inestables" se refieren a partículas que tienen tiempos de relajación más largos o más cortos que 100 seg , respectivamente.

Para partículas de tamaño constante habrá una temperatura de bloqueo, T_B , por debajo de la cual la magnetización será estable. Para partículas uniaxiales y el mismo criterio de estabilidad:

$$T_B = \frac{KV}{25k} \quad (9)$$

Las partículas de la Figura 11 deben tener una T_B entre 77 y 4.2 K, ya que cesaron de comportarse superparamagnéticamente durante el enfriamiento a través de este intervalo.

En la Figura 12 se resume la relación de las propiedades para partículas de cobalto esféricas. La variación de D_p con la temperatura demuestra que $T_B = 20^\circ\text{C}$ para partículas de 76 \AA de diámetro. Por encima de esta temperatura las partículas de este tamaño tienen suficiente energía térmica para comportarse superparamagnéticamente, mientras que por debajo de la T_B las partículas son estables y muestran histéresis. La otra curva muestra como τ varía con la temperatura; nótese que a 20°C es 100 seg. (Melorose et al., 2015).

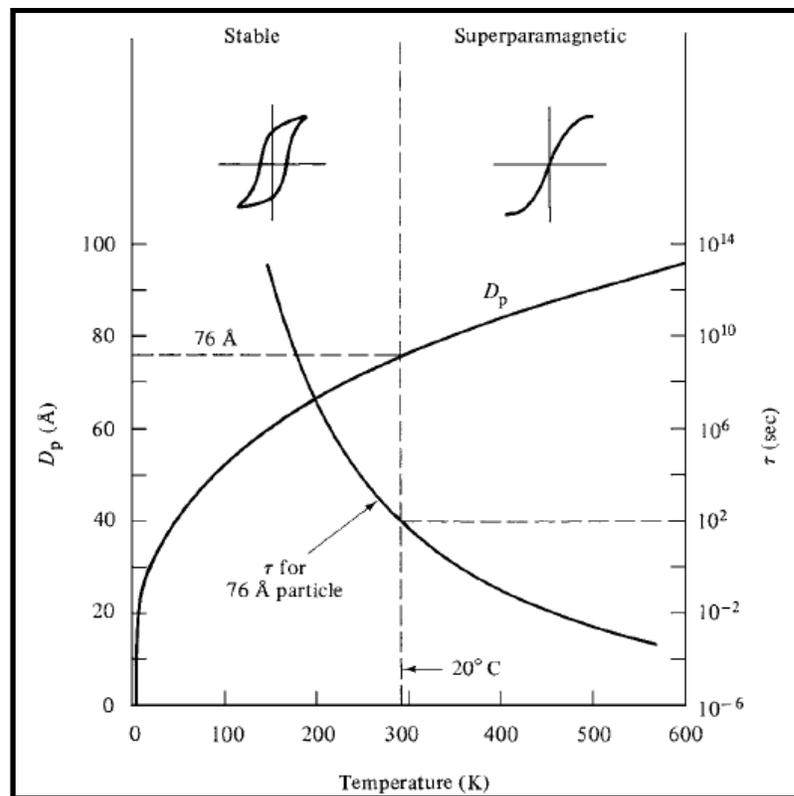


Figura 12. Dependencia del diámetro crítico y del tiempo de relajación con la temperatura de partículas esféricas de cobalto para 76 \AA . La temperatura crítica es de 20°C (Melorose et al., 2015).

3.1.6 Dominios magnéticos en películas delgadas

Las paredes de dominio son creadas por la competencia entre las interacciones de largo alcance que conlleva a un alineamiento antiparalelo de los momentos magnéticos, y las interacciones electrostáticas de corto alcance, que tienden a producir un alineamiento paralelo de los momentos magnéticos. Cuando

partículas de un sólido magnético son tan pequeñas que puede considerarse monodominios, las interacciones electrostáticas gobiernan y los momentos magnéticos tienden a alinearse paralelos unos a otros, lo que resulta en un estado ferromagnético. Esto no solamente ocurre en partículas pequeñas, cúmulos de iones o átomos magnéticos aislados; pueden exhibir esta característica por ejemplo: nanocúmulos de nanopartículas ferromagnéticas embebidas en polímeros, precipitados magnéticos en una matriz no magnética, entre otras.

Las mismas interacciones llevan a la observación que la magnetización en películas delgadas cambia con el espesor de la película. En películas gruesas, de dimensiones ordinarias, se forman dominios y el flujo magnético es atrapado en la película (Figura 13a). Cuando el espesor de una película se reduce por debajo del tamaño de un monodominio, los momentos magnéticos se alinean en una dirección paralela de una manera longitudinal. La película tiene un polo norte y uno sur en sus extremidades (Figura 13b). Se puede detectar un campo magnético externo que corre más o menos paralelo a la superficie de la película. Una mayor disminución en el espesor de la película hacia unas pocas capas atómicas resulta en el realineamiento de los espines de los electrones individuales de manera normal al plano de la película. Ahora, el polo norte y sur se encuentran sobre la superficie de la película y el campo magnético externo se aloja perpendicularmente al plano de la película (Figura 13c) (Tilley, 2004).

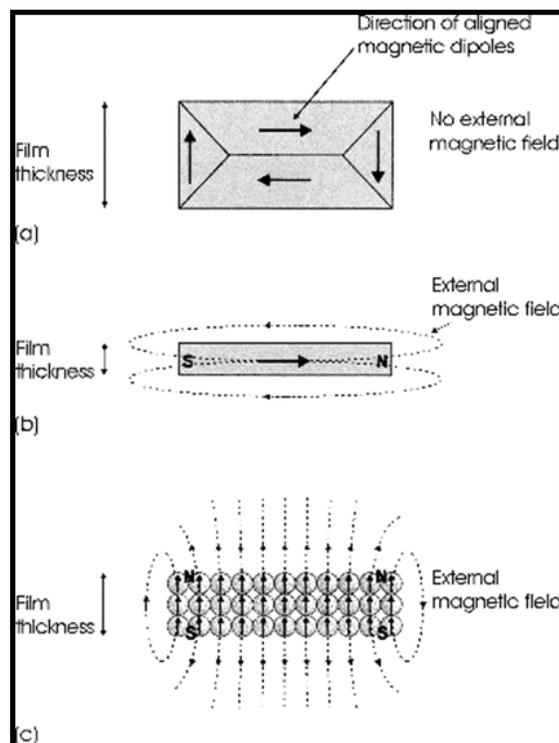


Figura 13. Estructura de dominios en una: (a) película en bulto, (b) película delgada con un espesor menor que el ancho del monodominio, (c) película delgada con un espesor del orden atómico (Tilley, 2004).

3.2. Heteroestructuras multiferroicas

Una nueva tendencia en el diseño de sistemas multiferroicos es el control de las propiedades en la nanoescala, junto con un enfoque de fabricación ascendente -de abajo hacia arriba- “bottom-up”, donde las propiedades se diseñan en la escala atómica. Gracias al desarrollo de nuevas técnicas de crecimiento de películas delgadas se han impulsado estudios sobre heteroestructuras epitaxiales multiferroicas, en parte, por la capacidad de depositar películas epitaxiales o autoensambladas de alta calidad, de múltiples materiales sobre diversos sustratos (Ma, Hu, Li, & Nan, 2011; Martin et al., 2010; Carlos A F Vaz, Hoffman, Ahn, & Ramesh, 2010).

En los sistemas multiferroicos, se espera que exista un acoplamiento ME fuerte de los parámetros de orden entre los compuestos FE y FM, ya que el ajuste entre las redes en la interfaz se encuentra libre de cualquier medio extraño, que pueda interferir en el acoplamiento mecánico con mayor eficacia (Li et al., 2011). El acoplamiento ME mediado por carga o por el campo de intercambio H_E que depende de cargas o momentos magnéticos interfaciales no-compensados también pueden ser diseñados (Vaz, Hoffman, Ahn, et al., 2010). Sin embargo, el crecimiento controlado y epitaxial de una capa magnética sobre una ferroeléctrica, o viceversa, una capa ferroeléctrica sobre una capa magnética todavía es un reto por superar, ya que estos dos tipos de materiales deben ser tanto química como estructuralmente compatibles con parámetros de red similares. Además, no debe haber reacción química entre ellas a altas temperaturas.

En las últimas décadas una gran variedad de estructuras y propiedades de materiales han sido ampliamente estudiadas, con el fin de satisfacer la creciente necesidad de dispositivos funcionales. Por lo tanto, en la mayoría de los estudios sobre heteroestructuras multiferroicas epitaxiales, se han utilizado como la capa ferroeléctrica materiales como: BiFeO_3 (BFO), $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), y $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PZN-PT). Mientras que la elección de los materiales magnéticos incluyen (La, Sr) MnO_3 y ferrita de Ni/Co (i.e., NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 (CFO)). La Figura 14 presenta esquemáticos de los tres tipos de sistemas nanoestructurados, gracias a los cuales las posibilidades de diseño de la microestructuras son ilimitadas, y se hace posible el control de las propiedades físicas de los que forman parte del sistema (Bibes, Villegas, & Barthélémy, 2011). El foco de la investigación de la presente tesis se centra en las propiedades físicas de óxidos en forma de películas epitaxial/policristalinos.

En las heteroestructuras de multicapas como el que se ilustra en la Figura 14b es posible acoplar las propiedades eléctricas y magnéticas entre dos materiales.

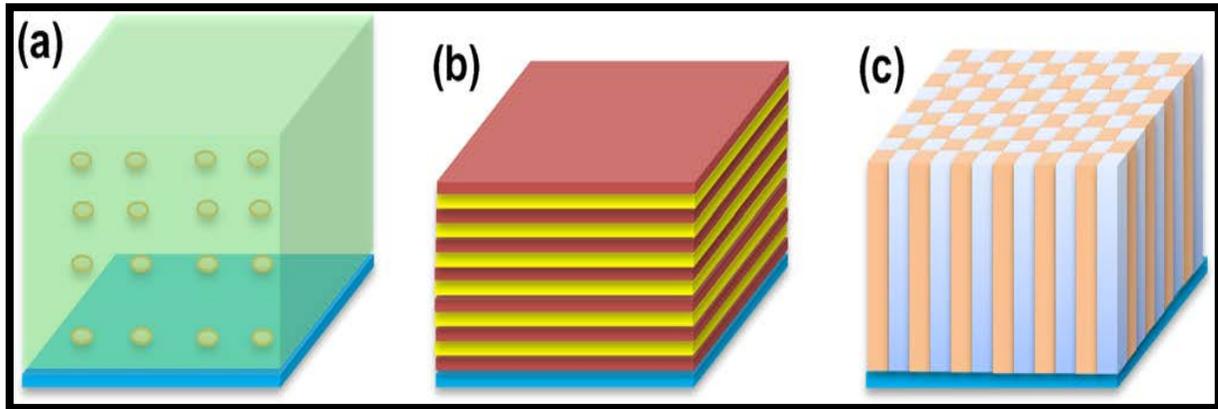


Figura 14. Diagramas esquemáticos de los tres tipos de heteroestructuras de nanocompuestos de películas delgadas: (a) nanopartículas embebidas en un nanocompuesto tipo de matriz, (b) nanocompuesto laminar multicapas, (c) nanocompuesto heteroepitaxial alineado verticalmente (Chen et al., 2013).

Cuando un material ferroeléctrico es acoplado a uno ferromagnético (i.e. el piezomagnetismo a la piezoelectricidad) un campo eléctrico aplicado genera una deformación piezoeléctrica en el ferroeléctrico, lo que produce una deformación en el material ferromagnético y subsecuentemente un cambio piezomagnético en la magnetización o en la anisotropía magnética. Los trabajos realizados en esta área, iniciaron hace décadas en composites en bulto, aunque el coeficiente ME se encontraba muy por debajo del calculado teóricamente. En la década de los años 90, cálculos teóricos mostraron la posibilidad de un acoplamiento ME fuerte en heteroestructuras. Bajo esta influencia los investigadores experimentaron diferentes materiales en películas delgadas incluyendo compuestos ferroeléctricos como: $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Mg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67})\text{O}_3$ – PbTiO_3 (PMN-PT) y ferromagnéticos como: TbDyFe_2 (Terfenol-D), NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, entre otros. Estos experimentos dieron un gran resultado en el estudio del acoplamiento ME Zavaliche et al. (2006) demostraron que los materiales magnetoeléctricos se pueden fabricar en forma de una nanoestructura columnar (Figura 14c) seleccionando materiales que se separen espontáneamente debido a la inmiscibilidad, como entre las espinelas CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y las perovskitas (BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})$ y BiFeO_3). De este modo, se pueden crear fases nanoestructuradas autoensambladas hechas de pilares de un material embebido en la matriz de otro material (Figura 14a). Además la gran diferencia entre los parámetros de red da lugar a la formación de pilares con dimensiones en el orden de los diez nanómetros, asegurando un alto cociente interface/volumen y un fuerte acoplamiento del esfuerzo. En su artículo inicial Zavaliche et al. (2006) reportaron pilares de CoFe_2O_4 embebidos en una matriz de BaTiO_3 . Estas estructuras presentaron un alto acoplamiento magnetoeléctrico a través de cambios en la magnetización alrededor de la T_C de la matriz

ferroeléctrica. En estas nanoestructuras en las cuales la interfaz es perpendicular al sustrato, se elimina el efecto de sujeción y permite un mejor acoplamiento entre las dos bases.

3.3. Materiales tipo perovskitas

Muchos de los materiales MF estudiados y utilizados en la actualidad son los óxidos de estructura perovskita, los cuales reciben su nombre por tener una estructura similar a la del mineral CaTiO_3 que fue el primero al que se le dio ese nombre. Estos tienen composición estequiométrica con fórmula ABO_3 , donde A y B representan elementos catiónicos o mezclas de dos o más elementos o vacancias (i.e. CaTiO_3 , SrRuO_3 , BiFeO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$). La perovskita ideal cristaliza en simetría cúbica, perteneciente al grupo espacial $Pm3m$. En la Figura 15a se ilustra la celda unidad formada por el átomo A posicionado en los vértices del cubo, y el átomo B estará en el centro de éste, entonces habrá un oxígeno en el centro de cada cara; alternativamente la estructura puede ser representada con el átomo B en los vértices, el átomo A en el centro, y los oxígenos localizados en la mitad de las aristas como se muestra en la Figura 15b (Rabe, Ahn, & Triscone, 2007). El átomo en el sitio B de radio menor (círculo azul), se encuentra en el centro del octaedro de aniones de oxígeno conformando enlaces B-O-B de 180° y todas las distancias de B-O iguales. El arreglo de la red cúbica tridimensional se muestra en la Figura 15c, donde el átomo B (círculos cuadrículados) está ubicado en el centro de 6 oxígenos (círculos huecos) que son sus primeros vecinos, acomodados en las esquinas de un octaedro regular, y los octaedros están ligados en sus esquinas de tal manera que forman una red cúbica 3D simple encerrando los átomos A (círculos rayados), y donde cada átomo A está rodeado por 12 átomos de oxígeno equidistantes. Los oxígenos tienen un ambiente de menor simetría: cada átomo de O es adyacente a 2 átomos B y 4 átomos A. La estructura también puede ser caracterizada por la cadena de B-O infinita que corre a lo largo de las tres direcciones cartesianas.

La estructura puede acomodar una amplia gama de estados de valencia tanto en los sitios A como en los sitios B (i.e. $\text{A}^{+1}\text{B}^{+5}\text{O}_3$, $\text{A}^{+2}\text{B}^{+4}\text{O}_3$, $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$) y pueden exhibir defectos químicos complejos incluyendo el acomodo de un bajo porcentaje de cationes no-estequiométricos, una gran concentración de vacancia de oxígenos, y modos de acomodo exóticos de la carga que van desde la desproporción hasta el ordenamiento catiónico, entre otras.

En general, en las perovskitas ABO_3 aparecen tres distorsiones fundamentales: desplazamientos de los cationes de su posición de equilibrio, distorsión de los octaedros BO_6 y el giro cooperativo de los octaedros BO_6 debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A.

Uno de los aspectos más interesantes de los óxidos complejos tipo perovskita es la facilidad que se tiene para diseñar o ajustar las propiedades físicas simplemente por medio de la sustitución, reemplazo o variación del radio de las especies catiónicas que se encuentran localizadas en los sitios A y B de la

estructura. La selección de las aleaciones de los especímenes apropiados (elegidos para tener diferentes valencias, radios iónicos, etc.) puede impactar en las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas, polares, etc., de estos materiales. La estructura electrónica y coordinación química de las especies catiónicas controla los fenómenos físicos fundamentales manifestados en estos materiales; produciendo fases aislantes, metálicas, superconductoras, conductoras de iones, con distorsiones polares y respuesta electroquímica, ordenamiento magnético, entre otras.

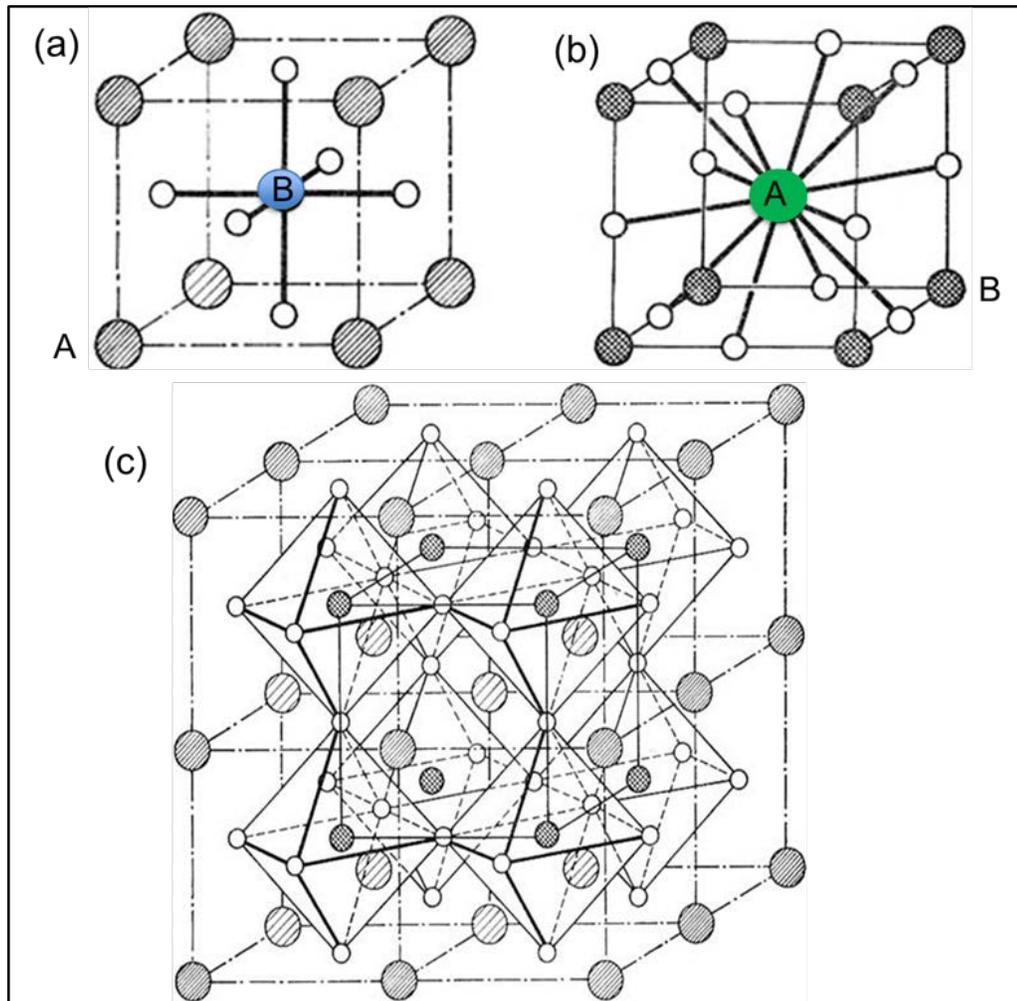


Figura 15. Estructura cristalina de la perovskita cúbica ideal. (a) Configuración con el sitio A en las esquinas y el sitio B (en azul) en el centro de la celda de coordinación 6. (b) Configuración con el sitio B en las esquinas y el sitio A (circulo verde) en el centro de coordinación 12. (c) Red cúbica tridimensional de la perovskita. (Rabe, Ahn, & Triscone, 2007)

3.4. El compuesto ferromagnético $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)

En 1950 Jonker y Santen (Jonker & Van Santen, 1950) reportaron las primeras caracterizaciones magnéticas y de cristalización en sistemas de manganitas de valencias mixtas como, LaMnO_3 - CaMnO_3 ,

LaMnO₃ - SrMnO₃, LaMnO₃ - BaMnO₃ y LaMnO₃ - CdMnO₃. Ellos utilizaron el nombre de “manganita” para indicar compuestos de manganeso trivalente y tetravalente, no obstante, hicieron hincapié que el término hace mejor referencia al manganeso tetravalente. Algunos experimentos indicaron un ordenamiento AFM en la mayoría de las fases con Mn³⁺, como sucede con LaCrO₃ y LaFeO₃, con excepción del comportamiento FM del LaMnO₃. Investigaciones más profundas atribuyeron el ordenamiento FM del LaMnO₃ a la presencia de Mn en estados de valencias mixtas Mn³⁺ y Mn⁴⁺; lo que dio lugar al inicio de investigaciones en “manganitas de valencias mixtas”.

El La_{1-x}Sr_xMnO₃ es una manganita tipo perovskita de la forma T_{1-x}D_xMmO₃ donde T es un catión trivalente (eg. tierras raras La, Pr, Nd) y D es un catión divalente (eg. tierras alcalinas: Ca, Sr, Ba). Las propiedades físicas pueden ser controladas por medio del dopaje “x”. Las manganitas sufren transformaciones de fase de un ferromagnético metálico a un paramagnético aislante y esta transformación de fase depende de la composición particular de cada muestra, estrés interno y de los defectos estructurales. El compuesto La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO) tiene propiedades de transporte eléctrico inusuales. Estas propiedades dependen del nivel de dopaje, la relación de los iones Mn⁴⁺ y Mn³⁺, y la interacción de los iones Mn⁴⁺/Mn³⁺ con los iones de oxígeno O²⁻. Las propiedades eléctricas y magnéticas están relacionadas con su estructura cristalina y su macroestructura. El compuesto LSMO se vuelve ferromagnético con T_c = 370 K y alta conductividad eléctrica a TA cuando x ~ 0.3. El LSMO tiene una alta conductividad eléctrica, alta T_c = 370 K cuando x ~ 0.3.

La estructura atómica del LSMO exhibe distintas redes cristalinas. Las distorsiones son distribuidas en todo el sistema y solamente algunas de ellas presentan estructura simple cúbica a TA, recuperando la simetría cúbica solo a altas temperaturas. Para limitar la tendencia de las distorsiones, Goldschmidt introdujo el factor de tolerancia Goldschmidt *t* definido por el radio iónico de las especies atómicas de la estructura

$$t = \frac{r_A - r_o}{\sqrt{2}(r_B + r_o)} \quad (10)$$

donde *r_A*, *r_o* y *r_B* son los radios iónicos del sitio A, el oxígeno y el sitio B, respectivamente. Para un empaquetamiento compacto de los átomos *t* = 1. Goldschmidt enfatizó que la estructura perovskita es estable solo si el factor *t* se encuentra entre 0.9 y 1. Conforme *t* se acerca a la unidad la estructura cúbica se hace más estable; desviaciones del valor *t* = 1 indican la formación de LSMO con estructura perovskita distorsionada con respecto a la ideal. Comúnmente en el LSMO el factor de tolerancia es considerablemente diferente a la unidad lo que da lugar a estructuras diferentes a la cúbica. En particular, cuando se coloca un catión A menor al ideal en una capa de empaquetamiento compacto AO, el factor de tolerancia es menor a uno. En este caso el catión A se relaja hacia los aniones de oxígeno circundantes y por consecuencia el octaedro BO₆ se inclinará para optimizar la ocupación del espacio libre. Cada distorsión

se debe a la rotación del octaedro de oxígeno en las que la estructura depende en tanto de la magnitud como de la rotación relativa del octaedro alrededor del eje cristalino.

Un valor del $t < 1$ produce una compresión de los enlaces B-O, a la vez que los enlaces A-O se estiran. La estructura puede aliviar esa tensión a través de un giro cooperativo de los octaedros MnO_6 . Para $0.9 < t < 1$ el giro de los octaedros se produce alrededor del eje cúbico $[111]$ dando lugar a la aparición de la estructura romboédrica $R\bar{3}c$, característica del LaAlO_3 con $t = 0.96$. También es el caso del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, con $t = 0.91$ (Figura 16).

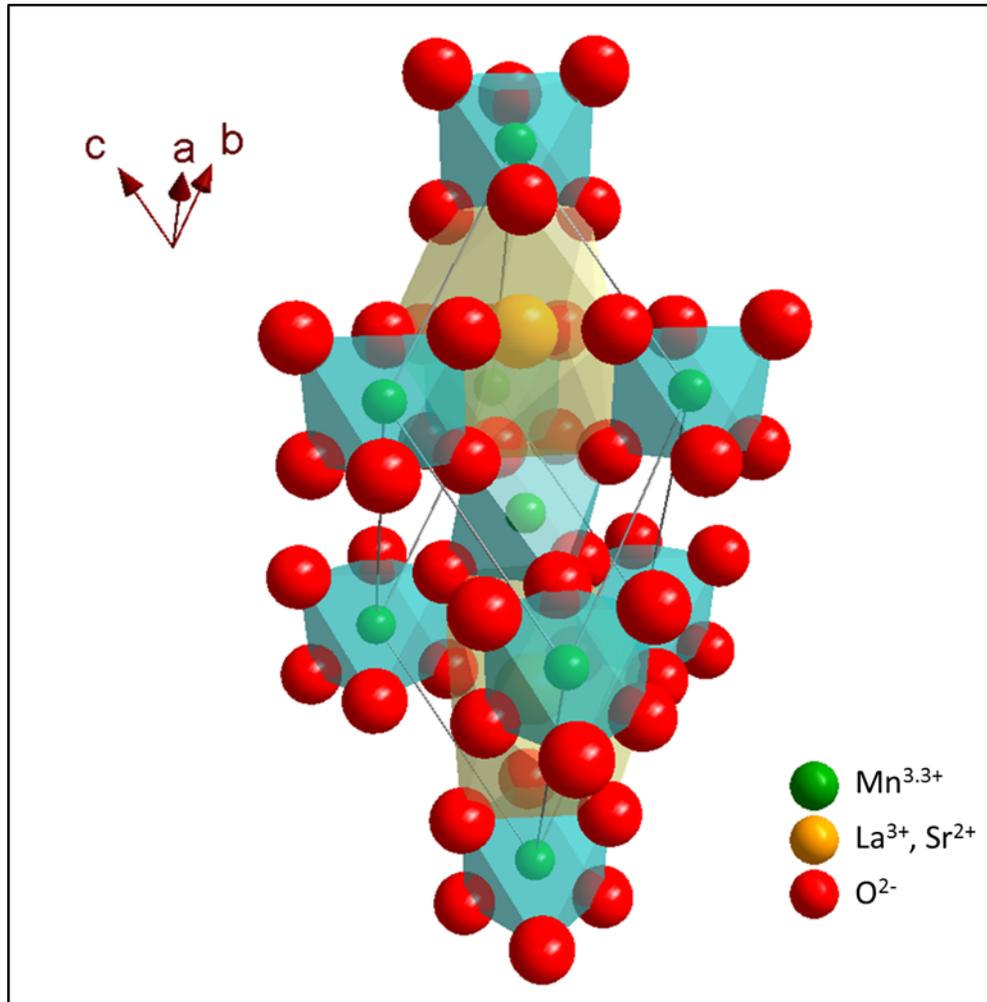


Figura 16. Representación de la celda unidad romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}c$) para el caso de la manganita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

3.4.1. Interacción magnética entre los iones de manganeso

Para describir las distorsiones que suceden en el LSMO nos focalizámos en los iones manganeso, ya que se cree que éstos son los principales responsables de las distorsiones de la red, el magnetismo y las variaciones de resistividad eléctrica que se producen.

Para poder presentar una interpretación del sistema $[La, M(II) MnO_3]$ donde $M(II)$ es Ca^{2+} , Sr^{2+} , o Ba^{2+} , es necesario destacar el modelo de enlaces $Mn - O$ y el intercambio magnético de $Mn - Mn$, sobre el cual se basa esta interpretación. Primero asumimos que el Mn^{3+} con configuración d^4 , hibridiza en un orbital estable (dsp^2). Estos orbitales son cuadrados y coplanares. La razón de postular su estabilidad es la disponibilidad de un único orbital d vacío.

En las manganitas tipo perovskita hay tres enlaces $Mn - O$ posibles:

- a) Enlace covalente o semicovalente, se presenta si un orbital vacío de manganeso apunta hacia el ion de O^{2-} .
- b) Enlace iónico si los orbitales vacíos $Mn^{3+} - (dsp^2)$ apuntan en dirección contraria del ion de O^{2-} .
- c) Enlace metálico, si el ion de O^{2-} se encuentra entre un ion Mn^{3+} y uno Mn^{4+} en una red desordenada de iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} .

El primero de estos enlaces es el más estable; por lo tanto, es el enlace más corto. El segundo es el menos estable; es el enlace más largo. Estos tipos de enlaces se combinan por encima de la temperatura de transición. La combinación de un enlace covalente con uno iónico no está asociado necesariamente con una transición magnética. Hay cuatro arreglos de enlaces $Mn - O - Mn$ y con cada uno de estos cuatro arreglos hay una separación $Mn - Mn$ diferente y un acoplamiento indirecto de los momentos magnéticos diferente. Si ambos enlaces $Mn - O$ pueden ser covalentes, la separación $Mn - Mn$ es la más corta y los cationes se acoplan antiferromagnéticamente por debajo de la temperatura de Curie (la temperatura de transición de dos enlaces semicovalentes a enlaces parcialmente covalentes). Es importante mencionar que el orbital p del O^{2-} se extiende hacia ambos iones de manganeso vecinos más cercanos de modo que por encima de la temperatura de Curie ningún enlace es covalente todo el tiempo; los dos electrones del O^{2-} se comparten igualmente a cada lado con los iones de manganeso. Por debajo de la T_C los enlaces son semicovalentes, cada uno de los electrones del O^{2-} pasa la mayoría del tiempo en un lado diferente del ion O^{2-} . Ya que los dos electrones del O^{2-} son antiparalelos y, por semicovalencia, cada uno se acopla ferromagnéticamente con el espín del ion de manganeso con el que está predominantemente asociado, los dos iones de manganeso se acoplan antiferromagnéticamente. La T_C es una medida de la ganancia de energía de intercambio asociada con el ordenamiento de los electrones del anión. Este argumento se resume en el Caso 1 de la Tabla 3 donde se describen los diferentes ordenamientos magnéticos en el LSMO.

En el caso 4 en el que el anión se encuentra separando de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} los cuales se encuentran acoplados ferromagnéticamente, en una celda de iones Mn^{3+} y Mn^{4+} desordenados; el estado $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ es degenerado con el estado $Mn^{4+} - O - Mn^{3+}$ de tal manera que por debajo de T_C se lleva a cabo un doble intercambio ferromagnético entre los iones de manganeso, un electrón libre salta a través del anión

entre dos iones de manganeso para formar un enlace tipo metálico. El mecanismo de doble-intercambio fue propuesto por Zener (Zener, 1951). Sin embargo, si los iones de Mn^{3+} y Mn^{4+} forman parte de una red ordenada, el doble-intercambio es inhibido conforme la degeneración es removida. También debe hacerse notar que la baja resistividad acompaña el fenómeno de doble intercambio. La alta resistividad eléctrica está asociada con otros mecanismos de intercambio a pesar de que haya acoplamiento ferromagnético de los momentos magnéticos del manganeso.

Se supone que la energía interna de un sistema es aquella que permite el mayor número de enlaces manganeso - oxígeno (Mn - O). Sea x la fracción de iones manganeso Mn^{4+} que existen en la red. Para un mejor entendimiento se parte de asumir una red tipo perovskita con iones de manganeso en intersticios octaédricos conformados por los del O^2- . A continuación se describen algunos casos para diferentes concentraciones:

- $x = 1$, es el caso ideal, todos los iones manganeso son Mn^{4+} y cada enlace Mn-O puede ser semicovalente. El acoplamiento $Mn^{4+} - Mn^{4+}$; y cada ion Mn^{4+} es antiferromagnético acoplado a sus seis cationes vecinos más cercanos. Corresponde a una red magnética tipo-G. Dado que todos los enlaces Mn - O son idénticos, la simetría es cúbica.
- $x = 0.5$. En este caso hay tantos iones Mn^{3+} como Mn^{4+} presentes. Hay tres posibles tipos de enlaces los que proporcionan una tensión cooperativa. Estos corresponden a un ordenamiento de los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} en planos alternados (111), (100), o (110), respectivamente. Las energías electrostáticas para estas tres configuraciones son sólo ligeramente diferentes. Sin embargo, la simetría cambia: si los iones de Mn^{3+} establecen una simetría cuadrada, los iones de Mn^{4+} se encuentran desplazados y por lo tanto ocurre una distorsión de la simetría cúbica a una tetragonal con $c/a=0.979$ lo que corresponde a los valores medidos por Wollan de $c/a = 0.974$ para $x = 0.58$ (Wollan & Koehler, 1955).
- $0.25 < x < 0.375$. Para $x = 0.25$ la energía electrostática es minimizada si los iones de Mn^{4+} se ordenan de tal manera que forman un arreglo b.c.c; de este modo se produce un ordenamiento de los enlaces covalentes lo que hace que cada enlace $Mn^{4+} - O - Mn^{3+}$ corresponda al caso 4 de la Tabla 3 y cada enlace $Mn^{3+} - O - Mn^{3+}$ corresponda al caso 2. Se producirá así una tensión elástica cooperativa hacia una simetría romboédrica. La separación Mn - Mn es más corta para el Caso 4 que para el Caso 2. Además, hay un acoplamiento ferromagnético en toda la red y un mecanismo para alta conductividad eléctrica a través de los enlaces del Caso 4. En esta estructura la fuerza del mecanismo de doble-intercambio es reducido por el ordenamiento electrostático y la reducción incrementa con la diferencia de polaridad entre los iones Mn^{4+} y Mn^{3+} . Es probable, por lo tanto, que a temperaturas más altas los iones de Mn^{4+} se encuentren distribuidos aleatoriamente a través de toda la red de tal manera

que la red se mantiene cúbica aún por debajo de la T_C mientras que la prevalencia del doble-intercambio hace la red ferromagnética.

Para el rango de composición $0.25 < x < 0.375$ existen menos motivos para esperar un ordenamiento de los iones de Mn^{4+} . La red es cúbica desordenada con una temperatura de Curie relativamente alta. Ya que sus enlaces son del tipo metálico, tiene una baja resistividad. En esta composición la temperatura de Curie es máxima y la resistividad eléctrica es mínima. Para que suceda esto el mecanismo de doble-intercambio es optimizado; que ocurre para esta composición desordenada la cual tiene el mayor número de iones Mn^{3+} con un, y solamente un ion Mn^{4+} como primer vecino. En una red ordenada esto ocurre a $x = 0.25$; en una red desordenada esto ocurre a $x > 0.25$. Ya que el mecanismo de doble-intercambio requiere de un arreglo desordenado; se han realizado cálculos (Goodenough, 1955) para el valor de x en el cual hay la mayor cantidad de iones Mn^{3+} con un, y solamente un Mn^{4+} vecino cercano en una matriz aleatoria de iones de Mn^{4+} y Mn^{3+} y este valor es $x = 0.31$.

Cualquier desvío de la red de la aleatoriedad completa de los iones de Mn^{4+} reduce este valor hacia $x = 0.25$. Las medidas de Jonker y Santen (Jonker & Van Santen, 1950) indican un valor máximo de la temperatura de Curie y un mínimo de la resistividad en $x \sim 0.3$ (Goodenough, 1955).

La observación de la magnetoresistencia colosal (MRC) reavivó el interés del estudio del LSMO. La magnetoresistencia gigante (MRG) en respuesta a la aplicación de un campo magnético animó las investigaciones en la búsqueda de posibles usos en nuevas tecnologías basadas en la integración de las propiedades eléctricas y magnéticas, con aplicaciones en cabezas de lectura en discos duros, sensores de campo magnético, detectores de infrarrojo, y aplicaciones en la biomedicina.

La ecuación que se utiliza comúnmente para determinar la magnetoresistencia es:

$$\%MR = \frac{\Delta \rho}{\rho} \times 100 = \left[\frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_0} \right] \times 100 \quad (11)$$

donde ρ_H es la resistividad con campo magnético aplicado y ρ_0 es la resistividad sin el campo magnético aplicado. La diferencia entre la MR y MRC se debe a la cantidad de variación de la resistencia eléctrica en función del campo magnético aplicado. La MRC puede alcanzar hasta 10^6 % y es resultado de un efecto cuántico específico de óxidos de metales de transición de valencias mixtas con sus electrones ligados fuertemente. Las propiedades electrónicas del LSMO se describen comúnmente por la teoría de bandas; la banda de valencia para una orientación de espín se encuentra parcialmente llena, mientras que hay un ancho de banda en la densidad de estados para los espines con otra orientación. A tal configuración se le denomina como medio-metal; esto significa que el LSMO actúa como un conductor de electrones de una

única orientación de espín; y actúa como un aislante para los espines con orientación opuesta. Entre todas las manganitas perovskitas el $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ tiene alta conductividad a TA, alta estabilidad de la estructura cristalina bajo ciertas presiones de oxígeno y la habilidad de convertirse en un semiconductor tipo-p (Banach, Tyer, & Temmerman, 2004).

Tabla 3. Modelo semicovalente para el acoplamiento magnético de los iones de manganeso en manganitas tipo perovskita $[\text{La}, \text{M(II)} \text{MnO}_3]$. N es el número de enlaces semicovalentes el cual puede ser formado por un ion de manganeso con sus seis oxígenos vecinos. T_0 y T_C son las temperaturas de transición para el ordenamiento de enlace y el ordenamiento magnético, respectivamente. En la columna del esquemático de la configuración de espín-electrón los cationes marcados como 3+ y 4+, tienen un orbital vacío apuntando hacia los orbitales p del O^{2-} si estos están unidos por un guion (Goodenough, 1955).

Baja energía, orbitales de la red vacíos				
Ion	Configuración electrónica externa	Orbitales de baja energía vacíos	N	
Mn^{4+}	d^3	Octaédrico (d^2sp^3)	6	
Mn^{3+}	d^4	Cuadrado (dsp^2)	4	
Esquemático de las configuraciones espín-electrón	Separación Mn - Mn	Temperaturas de transición	Resistividad	Caso
Ordenamiento de la red				
<p>Antiferromagnético</p>	Más corta	$T_0 > T_C$	Alta	1
<p>Ferromagnético</p>	Grande	$T_0 > T_C$	Alta	2
<p>Paramagnético</p>	Más grande	$T_C \sim 0$	Alta	3
Red desordenada				
<p>Ferromagnético</p>	Corta	$T_0 = T_C$	Baja	4

3.4.2. Diagrama de fases

El diagrama de fases del LSMO que se muestra en la Figura 17 revela que el LSMO tiene un comportamiento AFM y aislante en los valores de concentraciones de Mn bajos y alto, y un comportamiento metálico FM en cierto intervalo de concentraciones centrado alrededor de $x \sim 0.3$, con la T_C más alta, de 370 K, por lo

tanto es un buen candidato para la fabricación de distintos dispositivos. Ya que la densidad de estados en el nivel de Fermi está ocupado en su mayoría por electrones de un sólo espín en los estados FM y metálico, se han realizado intentos para utilizar este material con casi 100 % de polarización de espín en heteroestructuras tales como juntas túnel magnetoeléctricas.

El comportamiento eléctrico y magnético del LSMO depende de la interacción entre distintos átomos de manganeso. El comportamiento de los electrones $3d$ es regido por cuatro procesos: la interacción de doble intercambio, interacción de super-intercambio, efecto Jahn Teller y el ordenamiento de la carga.

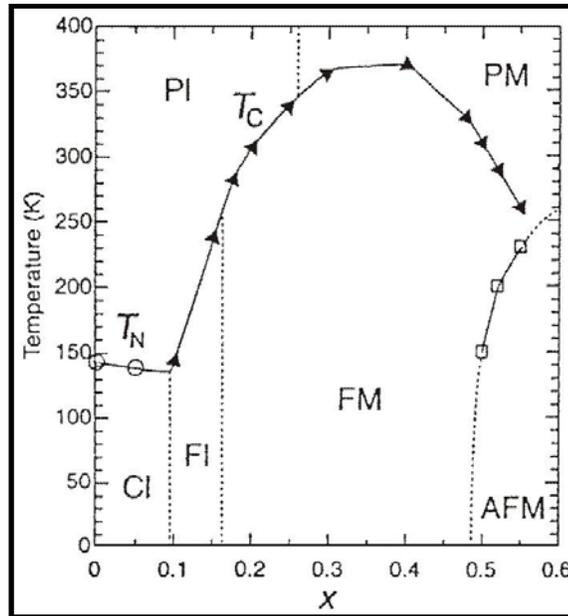


Figura 17. Diagrama de fases magnética/electrónica para el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$, donde PI es aislante paramagnético, PM es metal paramagnético, FI es aislante ferromagnético, FM es metal ferromagnético, AFM es metal antiferromagnético y CI es aislante de espín cantedo (Urushibara et al., 1995).

3.4.3. Efecto Jahn-Teller

A veces el llenado de los orbitales con electrones de acuerdo con el principio de Pauli puede afectar a la estructura local alrededor del ion del metal de transición, fenómeno conocido como el efecto Jahn-Teller. Un ejemplo del efecto de Jahn-Teller se presenta con el ion de Mn. Cuando el ion Mn^{3+} en la configuración de alto espín, mostrado en la Figura 18, es colocado en un octaedro que contiene un solo electrón en el estado superior e_g , el sistema puede disminuir su energía mediante una distorsión tetragonal que provoca un desdoblamiento del nivel. La disminución de la energía total se debe a la disminución de uno de los orbitales e_g , como se muestra para el caso de un enlace que se extiende a lo largo del eje z, que causa que el orbital $d_{3z^2-r^2}$ parcialmente lleno únicamente decaiga en energía por debajo del orbital $d_{x^2-y^2}$ vacío. El estado parcialmente lleno t_{2g} de menor energía también se divide pero conserva su centro de gravedad

sin ningún cambio neto en la energía. Por el contrario, para Mn^{4+} (d^3), el estado e_g está vacío y la distorsión no producirá ganancia de energía neta. Por lo tanto no se produce la distorsión de Jahn-Teller (Stöhr & Siegmann, 2006).

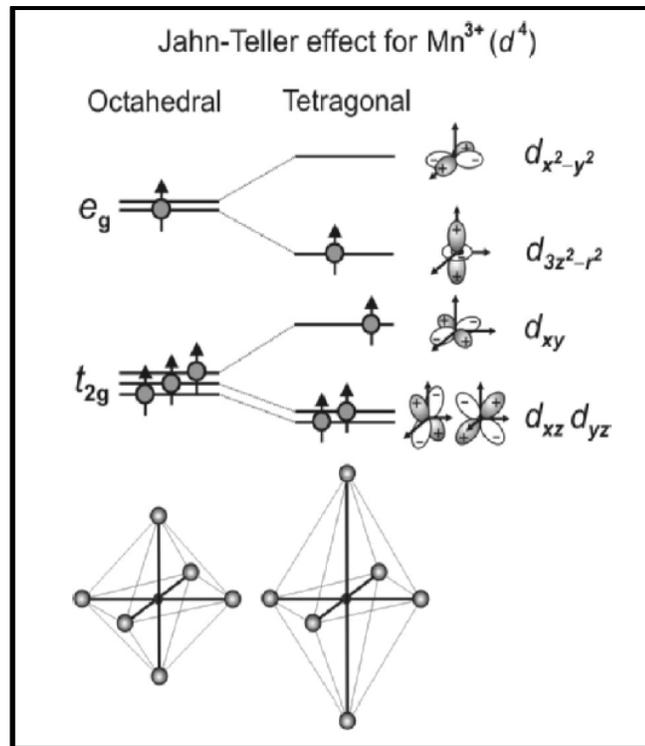


Figura 18. Efecto Jahn-Teller para Mn^{3+} ($3d^4$). El ion Mn^{3+} (negro) se encuentra en el centro de un octaedro de oxígeno, como se muestra en la parte inferior de la figura. Cuando la simetría octaédrica se distorsiona en la simetría tetragonal mostrada, la energía del orbital $d_{3z^2-r^2}$ que apunta a lo largo de la dirección alargada (z) del enlace es la de menor energía. Dado que el orbital $d_{3z^2-r^2}$ inferior está lleno y el orbital superior $d_{x^2-y^2}$ está vacío el sistema puede bajar su energía. Dado que ambos estados t_{2g} divididos están llenos y su centro de gravedad se conserva los estados t_{2g} no contribuyen al ahorro energético total (Stöhr & Siegmann, 2006).

3.4.4. Ordenamiento de la carga

El ordenamiento de la carga es causado por la repulsión coulombiana entre los electrones e_g en diferentes átomos de manganeso. Los electrones se ordenan así mismos en un patrón mostrado en la Figura 19. Esta configuración es tan estable que los electrones conservan su posición evitando la conducción eléctrica. Esta estabilidad tiene dos causas: la primera es la antes mencionada repulsión coulombiana; la segunda es el acoplamiento electrón-fonón. Los electrones deforman localmente los octaedros de oxígeno. Para romper la configuración electrónica la red también tendrá que ser deformada. El ordenamiento eléctrico sólo es favorable para ciertas concentraciones de huecos; lo que hace que el ordenamiento de la carga sea dependiente del dopaje.

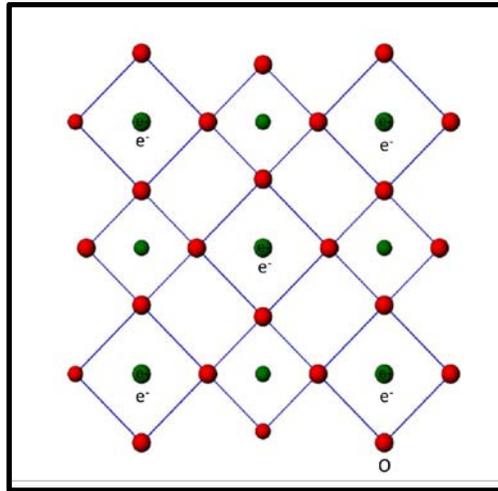


Figura 19. Ordenamiento de la carga. Para un dopaje de $x = 0.5$, los electrones e_g se dispersan sobre los átomos de manganeso (círculo verde) debido a la repulsión coulombiana. Por esta distribución electrónica la red se deforma. Los oxígenos se encuentran ilustrados por los círculos color rojo (Fujishiro, Fukase, & Ikebe, 1998).

3.5. Películas delgadas de LSMO. Técnicas de depósito y sustratos

Se han empleado muchas técnicas para preparar películas delgadas de LSMO como: PLD (Pignard et al., 2001), erosión iónica *rf* o *dc* (Du, Wang, Li, Yu, & Yan, 2006), depósito de vapor mediante procesos químicos (MOCVD, por sus siglas en inglés de metalorganic chemical vapour deposition), rocío pirolítico y recientemente por el método de Sol-Gel (Duan, Wei, Cui, & Zhao, 2015). De entre estos métodos el proceso de erosión iónica es el más adecuado para el depósito de películas delgadas de LSMO, ya que es una técnica económica y permite crecer películas con buenas propiedades y es de fácil escalamiento a nivel industrial. Las propiedades de las películas de LSMO pueden ser afectadas por las condiciones de depósito tales como: las presiones totales y parciales a las que se lleva a cabo el crecimiento, la temperatura del sustrato, el tipo de sustrato, por mencionar algunas. Goyal y colaboradores (Goyal et al., 1997), proponen que las películas de LSMO que presentan las mejores cualidades cristalinas son aquellas que son crecidas a temperaturas del sustrato relativamente altas, por encima a los 750 °C o aquellas que reciben un tratamiento térmico (a temperatura de 850 °C) posterior al depósito por un tiempo prolongado de hasta 10 hrs.

En su trabajo Sahu, 2010 reporta el depósito de películas delgadas de LSMO por erosión iónica con magnetron *dc* utilizando un blanco sinterizado a partir de polvos con un tamaño de grano en la escala de los nanómetros, en una atmosfera mixta de 70 % de argón y 30 % de oxígeno. El depósito se llevó a cabo a diferentes temperaturas del sustrato 600, 650, 700 y 750 °C. El espesor de las películas fue ~ 100 nm sobre sustratos de Si (100). Para el depósito se partió de una presión base menor 2.1×10^{-4} Pa. En este

trabajo se reportó que del conjunto de películas estudiadas, las películas depositadas a la temperatura del sustrato de 650°C tienen la mejor calidad cristalina, presentan una temperatura de Curie más alta (300 K) y una temperatura de transición de metal-aislante (T_{MI}) de 250 K. Por lo que proponen a estas películas como buenas candidatas para aplicaciones de magnetoresistencia colosal.

Choi et al. en el 2009 depositaron películas de LSMO (de ~ 350 nm) sobre sustratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ por erosión iónica con magnetrón de *rf*, a temperatura del sustrato relativamente baja de 350 °C, utilizando diferentes flujos de oxígeno y potencias de *rf*, partiendo de una presión base de 6×10^{-3} mTorr y los gases argón y oxígeno como gases de portadores y de reacción, respectivamente, con una rotación del porta sustratos de 5 rpm durante el depósito para mantener un espesor uniforme de la muestra. La presión total de la mezcla de gases se mantuvo a 90 mTorr durante el depósito. En su trabajo obtuvieron películas cristalinas, concluyendo que las propiedades eléctricas y microestructurales son altamente influenciadas por los flujos de oxígeno y la potencias *rf*.

3.5.1. Propiedades magnéticas de películas delgadas de LSMO

Las películas de LSMO crecidas epitaxialmente sobre sustratos monocristalinos como el STO (001) y (110) han sido estudiadas activamente desde la década de los noventa (Suzuki et al., 1998; Suzuki, Hwang, Cheong, & van Dover, 1997). Las películas de LSMO (001) con espesores en el intervalo de 50 – 300 nm muestran claramente los ejes de fácil y difícil magnetización a lo largo de las direcciones [100] y [110], respectivamente; esto se ilustra en la Figura 20. La dirección fácil de la celda unidad del LSMO es descrita por algunos autores como la dirección [110] (Suzuki et al., 1998) y por otros autores como la dirección [100] (Boschker et al., 2011). Esto se debe a que sus definiciones de los ejes son diferentes. En el caso del eje [100] la simetría cuádruple o anisotropía biaxial exhibida por estas películas puede ser explicada ya sea por anisotropía magnetocristalina cúbica o anisotropía por esfuerzo y no por magnetoisotropía romboédrica (Suzuki et al., 1998). En películas de LSMO (001), la energía magnetoelástica o módulo elástico biaxial es isótropo en el plano de la película y, por tanto, la anisotropía magnética es dominada por efectos de la estructura cristalina. En el plano las direcciones de difícil magnetización serán [100] y [010] (Berndt, Balbarin, & Suzuki, 2000).

Se ha reportado que las películas de 250 Å de LSMO crecidas sobre sustratos de STO exhiben anisotropía magnética en el plano por debajo de $T_c \sim 320$ K, porque la magnetización perpendicular al plano es considerablemente más pequeña que los valores de magnetización tomados a lo largo de las dos direcciones cristalinas en el plano ([100] y [110]) como se ve en la Figura 20a (Ott et al., 2000). A temperaturas inferiores a ~ 250 K (indicado por la flecha en la Figura 20b), la magnetización medida a lo

largo de la dirección [100] se desvía de la conducta a lo largo de la [110], lo que indica que en el plano se desarrolla anisotropía biaxial con el plano con ejes magnéticamente fácil $\langle 110 \rangle$. La película de 25 nm crecida sobre NGO (110) se comporta FM por debajo de ~ 340 K con anisotropía uniaxial en el plano a lo largo de una de los bordes del sustrato, como se indica en la Figura 20c. Por debajo de ~ 30 K, se desarrolla débil anisotropía biaxial en el sistema. En otras palabras, las películas crecidas sobre NGO exhiben ambas anisotropías uniaxial y biaxial en el plano de crecimiento con sus fuerzas relativas dependientes de la temperatura.

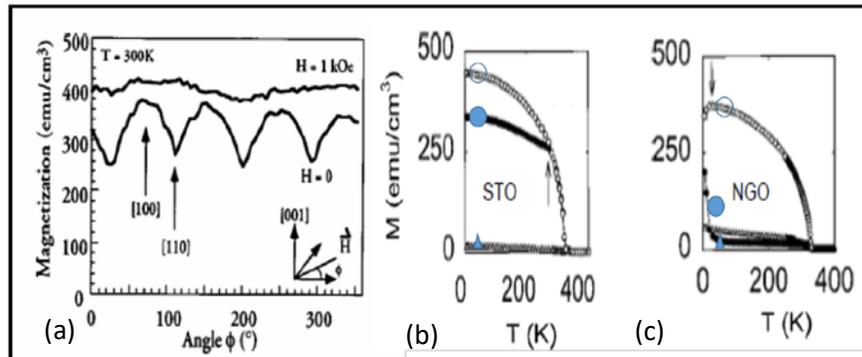


Figura 20. (a) Magnetización remanente vs ángulo θ del campo aplicado a la película de LSMO (001)/STO(001) a temperatura ambiente. El campo se aplicó en el plano de la película en función del ángulo θ como se muestra en el inserto. Inicialmente la muestra fue magnetizada positivamente, y luego las medidas de la magnetización fueron tomadas a campos externos de $H = 1$ kOe y $H = 0$. Magnetización en función de la temperatura durante el enfriamiento con campo aplicado de 50 kOe (FC) para (b) LSMO (25 nm)/STO(001), y (c) LSMO (25 nm)/NGO(110). (Berndt, Balbarin, & Suzuki, 2000)

3.6. El multiferroico BiFeO₃ (BFO)

La ferrita de bismuto -BiFeO₃ (BFO)- presenta temperaturas de transición de fases magnéticas y eléctricas muy elevadas. Para la transición antiferromagnético-paramagnético $T_N \sim 640$ K y para la transición ferroeléctrico-paraeléctrico de $T_C \sim 1090$ K (Fischer et al., 1980) que justifica el gran interés de este material en aplicaciones magnéticas y/o ferroeléctricas, especialmente magnetoeléctricas.

Los primeros reportes sobre el BFO datan desde finales de 1950 y la mayoría de estos estudios se han enfocado desde sus inicios en el acoplamiento magnetoeléctrico. A principios de 1960 ya se sabía que el BFO en bulto era un material multiferroico (FE-AFM). Sin embargo, la verdadera naturaleza ferroeléctrica del BFO no se confirmó hasta 1970 cuando se realizaron medidas FE a temperatura de 77 K. Estas medidas revelaron la existencia de una polarización espontánea de $\sim 6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a lo largo de la dirección [111] (Teague, Gerson, & James, 1970). El BFO tiene una estructura romboédrica, pertenece al grupo espacial polar $R3c$, lo cual fue confirmado por estudios de difracción de rayos X de un monocristal y de difracción de neutrones (Moreau, Michel, Gerson, & James, 1971). La estructura del BFO, en una configuración

pseudocúbica, puede ser explicada por dos bloques tipo perovskitas distorsionados, los cuales están conectados entre sí a lo largo de la diagonal principal [111] formando así una celda unidad romboédrica (ver Figura 21) a temperatura ambiente. En esta estructura los octaedros de oxígeno de la celda que se conecta a lo largo de [111] rotan alrededor del mismo eje $\pm 13.8^\circ$ en sentido de las manecillas del reloj y en contra alternativamente y el ion de Fe es desplazado 0.135 \AA a lo largo del mismo eje lejos de la posición central del octaedro de oxígeno. El estado FE se lleva a cabo mediante un gran desplazamiento de los iones del Bi en relación con el octaedro de FeO_6 (Figura 21a) ésta descentralización del Fe normalmente está acompañada de grandes polarizaciones espontáneas; sin embargo, esto no causó una gran sensación dentro de la comunidad científica, ya que el comportamiento exótico del magnetismo en este sistema capturó mayor interés.

La estructura magnética del BFO se estudió a mayor detalle durante la década de 1980. Los primeros estudios indicaban que el BFO era un AFM tipo-G (Figura 21 d) con una $T_N = 673 \text{ K}$, que posee estructura de espín en espiral cicloidal con tamaño de ciclo de $\sim 620 \text{ \AA}$ (J. Wang et al., 2003). Esta estructura resultó ser incommensurada con la red estructural y estar superimpuesta en el ordenamiento AFM. También se encontró que si los momentos eran orientados perpendicularmente a la dirección de polarización [111], la simetría permite que se genere un pequeño canteo de los momentos en la estructura lo que da como resultado un momento ferromagnético débil por canteo del tipo Dzyaloshinskii-Moriya.

La Figura 21e muestra la simulación de la estructura real romboédrica del BFO ($R3c$) y parámetros $a = 5.634 \text{ \AA}$ y $\gamma = 59.348^\circ$ siguiendo el reporte estructural de la tarjeta ICSD 109370 (Kubel, Schmid, & IUCr, 1990). Como puede notarse, las grandes discrepancias con respecto a las reportadas en la Figura 21a, la Figura 21b y la Figura 21c, las cuales corresponden a la simulación de crecimientos estresados de películas de BFO por los sustratos de SrTiO_3 empleados en estos estudios.

Estudios del BFO sobre el crecimiento de películas delgadas y sus propiedades surgió a raíz de un artículo publicado en el año 2003, donde se reportaron incrementos en la polarización y propiedades relacionadas en películas delgadas crecidas epitaxialmente (Wang, 2003). El análisis estructural de las películas delgadas demostró que existen diferencias entre las películas delgadas (estructura monoclinica) y monocristales en bulto (estructura romboédrica), tanto como un aumento en la polarización de hasta $\sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a temperatura ambiente y una mejora del magnetismo en función de los espesores de las películas de BFO comparados con el BFO en bulto; y lo que es más importante, un coeficiente de acoplamiento magnetoeléctrico de 3 Vcm/Oe . Estudios teóricos utilizando cálculos de primeros principios (Bibes et al., 2011) han presentado valores de polarización espontánea de $90 - 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ consistentes con los reportados por Wang, 2003.

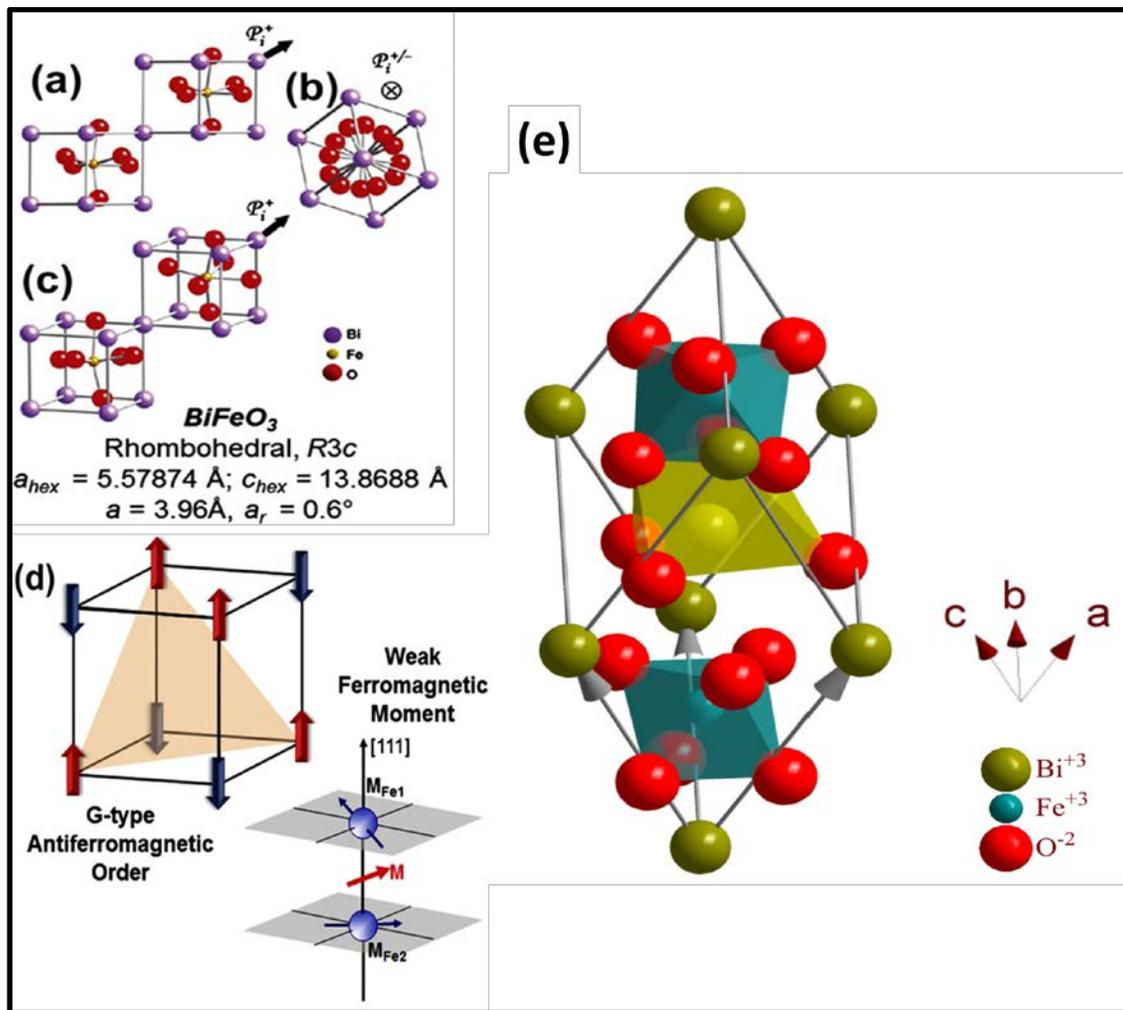


Figura 21. Estructura del BFO vista en (a) la dirección pseudocúbica [110], (b) dirección de polarización pseudocúbica [111], y (c) una vista general de la estructura pseudocúbica tridimensional. (d) La estructura magnética del BFO, incluyendo el ordenamiento antiferromagnético tipo-G y la formación de un momento ferromagnético débil (adaptación de Zavaliche et al., 2007). (e) Estructura cristalina romboédrica para el BFO (grupo espacial $R3c$).

Otros tratamientos teóricos para entender la naturaleza del magnetismo y el acoplamiento entre los parámetros de orden en el BFO confirmaron la posibilidad de un FM débil proveniente del canteo de los momentos AFM del BFO. Según los cálculos, el ángulo de canteo es de $\sim 1^\circ$ y dá como resultado una pequeña magnetización de $\sim 0.05 \mu_B$ por celda unidad. Estos cálculos discuten la conexión que existe entre la estructura cristalina con el débil FM, y por lo tanto con la naturaleza FE del BFO; lo que dio lugar a la obtención de tres condiciones necesarias para lograr la inversión de la magnetización inducida por el campo eléctrico: (i) debe haber un acoplamiento entre las distorsiones rotacionales y polares; (ii) la degeneración entre diferentes configuraciones de los arreglos de magnetización y polarización debe ser rota; (iii) solo puede haber un eje de fácil magnetización, la dirección [111], lo cual se puede llevar a cabo fácilmente forzando el material (Ederer & Spaldin, 2005).

3.6.1. Propiedades magnéticas de películas delgadas de BFO

En la actualidad la verdadera naturaleza del magnetismo en el BFO se encuentra bajo estudio continuo. Wang (2003) reportó un valor de momento magnético anómalo (alrededor de 70 emu/cm^3) significativamente mayor que el valor de momento esperado de canteo de $\sim 8 \text{ emu/cm}^3$. Hasta el día de hoy ha habido varios estudios destinados a aclarar los orígenes de este magnetismo anómalo. En los trabajos de Eerenstein et al., 2005 y de Béa et al., 2006 proponen la posibilidad de la formación de una fase de impureza FM de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, Wang (2003) no encontró pruebas (con técnicas de DRX o TEM) de la presencia de esta segunda fase.

A la fecha se han publicado una gran cantidad de reportes contradictorios; incluyendo aquellos que reportan una mejora en el magnetismo en nanopartículas del BFO tanto, como aquellos en los que no se exhibe ninguna mejora. Es por lo tanto, justo decir que este problema sigue sin resolverse en un sentido riguroso.

Ahora, existe un creciente consenso respecto a que películas de BFO, crecidas epitaxialmente con espesores menores a los 100 nm, se encuentran altamente restringidas y por lo tanto la estructura cristalina es más parecida a una estructura de fase monoclinica en lugar de la estructura romboédrica que presenta el BFO en bulto (Martin et al., 2008). Además, se ha observado una dependencia sistemática de la estructura de dominios FE en la película en función de la tasa de crecimiento. Fue hasta 2010 que se obtuvo evidencia visual del control AFM por medio eléctrico en un MF monofásico de BFO a TA (Martin, Chu, & Ramesh, 2010). Combinando imágenes de PFM (por sus siglas en inglés, de piezoresponse force microscopy) de los dominios FE y PEEM (por sus siglas en inglés, de x-ray photoemission electron microscopy) de los dominios AFM, los investigadores lograron observar cambios directos en la naturaleza de las regiones AFM en el BFO cuando se aplica un campo eléctrico. Los eventos de conmutación de dominios ferroeléctricos (i.e., 71° , 109° y 180°) resultaron en una rotación correspondiente del plano de magnetización del BFO (Figura 22).

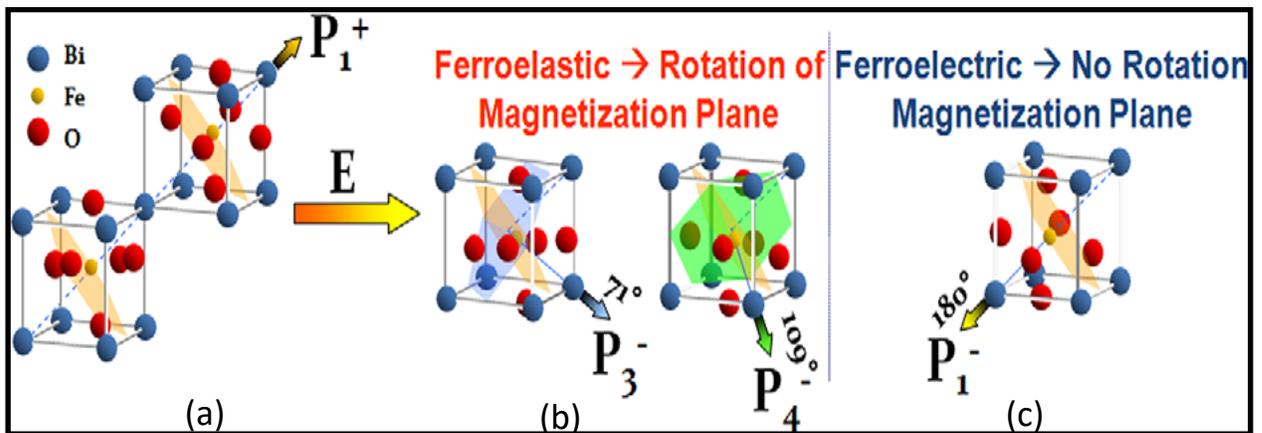


Figura 22. Ilustración esquemática del acoplamiento entre FE y AFM en BiFeO₃. Al conmutar eléctricamente BiFeO₃ por medio de la conmutación ferroelástica apropiada (i.e., cambios en la polarización de 71°, 109°, y 180°) se observa un cambio correspondiente en la naturaleza del antiferromagnetismo (Martin et al., 2008).

3.6.2. Películas delgadas de BFO. Técnicas de depósito y sustratos

Se ha progresado en el entendimiento sobre el crecimiento, estructura y propiedades de películas de BFO. Películas de BFO epitaxiales de alta calidad han sido crecidas por MBE, PLD, erosión iónica *rf*, MOCVD (del inglés, metalorganic chemical vapour deposition), CSD (por sus siglas en inglés de chemical solution deposition), en una gran variedad de sustratos incluyendo sustratos de óxidos tipo perovskita con parámetros de red que van desde 3.86 hasta 4.01 Å y de Si (Wang et al., 2004).

Para el crecimiento de películas delgadas epitaxiales se ha tomado ventaja de aquellos materiales que presentan una alta correspondencia de la red como SrRuO₃ (SRO), SrTiO₃ (STO) y DyScO₃ (DSO).

3.6.3. Aplicaciones del BFO

Las investigaciones más recientes sobre películas delgadas de BFO se centran en aplicaciones en el área de la espintrónica, e.g., memorias que pueden ser escritas utilizando voltajes y leídas utilizando campos magnéticos (Béa, Gajek, Bibes, & Barthélémy, 2008; Sando et al., 2013).

En el compuesto BFO, el estado magnético se puede cambiar por medio de un voltaje a través de la rotación de la polarización ferroeléctrica; sin embargo, los dominios AFM no se pueden medir fácilmente. Una solución a este problema consiste en utilizar el mecanismo conocido como campo de intercambio (H_E), como resultado de la interacción magnética en una interfaz entre los momentos magnéticos de la fase antiferromagnética y otra ferromagnética. Los cambios de voltaje inducido a los dominios antiferromagnéticos subyacentes resultarán en cambios en la histéresis ferromagnética de la capa

superior, la que puede ser leída por mecanismos convencionales (Béa et al., 2008). La implementación de estos conceptos primero fueron puestos en práctica utilizando materiales como Cr_2O_3 y YMnO_3 . Béa et al. (2008) reportó un H_E de 50 - 60 Oe en películas de NiFe/BFO y CoFeB/BFO a TA. Martin et al. (2007 y 2008) indicó que en estas heteroestructuras hay varias interacciones principales: una es el acoplamiento superficial entre los espines AFM-FM, lo que resulta en un pequeño anclaje unidireccional de la capa FM y se manifiesta como un aumento en el campo coercitivo H_C . La segunda interacción, el H_E , parece ser un fenómeno de acoplamiento en o cerca de unos cuantos nanómetros de la intersección de las paredes de dominio y la superficie del BFO. La magnitud de esta interacción de H_E puede ser modificada por medio de la ingeniería de la estructura de dominios de la capa subyacente a la película de BFO. Con ello presentaron así la capacidad de obtener el control en la nanoescala de las interacciones de H_E en un sistema basado en materiales multiferroicos.

En lugar de utilizar aleaciones ferromagnéticas amorfas, se utilizó LSMO epitaxial como capa ferromagnética. Películas delgadas de BFO pueden ser utilizadas como barreras túnel entre electrodos de LSMO y Co, lo que conduce a un gran efecto de magnetoresistencia túnel positivo (TMR, por sus siglas en inglés de tunnel magnetoresistance) de hasta el 30 % a bajas temperatura ~ 3 K (Bea et al., 2006). Con el fin de mejorar las propiedades magnéticas y de transporte del LSMO, se depositó una capa protectora de STO antes de la barrera de BFO para evitar la desoxigenación (Bea, Gajek, et al., 2008). Con esta junta de doble barrera se obtuvo una TMR hasta del 100% a 3 K y 10 mV. Por otra parte, la TMR se mantiene hasta una temperatura de 300 K, que es limitada por la T_C de las películas de LSMO.

Recientemente, un estado FM novedoso se observó en la interfaz del BFO MF y el LSMO FM como consecuencia de la compleja interacción entre los grados de libertad orbital y su acoplamiento con el grado de libertad de espín. Este estado FM en la subred del Fe da lugar a una interacción de H_E significativa con el LSMO FM (Yu et al., 2010). El control de ese estado FM interfacial por campos eléctricos es un paso significativo en el desarrollo de dispositivos ME (Srinivasan et al., 2015)

Capítulo 4. Materiales y métodos

Para la realización del trabajo descrito en esta tesis, se utilizaron varias técnicas experimentales, así como métodos de caracterización. En este capítulo, se describen brevemente los principios de los métodos experimentales. Primeramente se detalla la preparación de los blancos cerámicos utilizados; posteriormente se discute las condiciones de crecimiento tanto para las películas de LSMO, como para la fabricación de la bicapa BFO/LSMO por la técnica de erosión iónica *rf* con magnetrón. Finalmente se detalla la investigación de las propiedades estructurales, ferromagnéticas y ferroeléctricas de las heteroestructuras.

Con el fin de realizar un estudio sistemático de las propiedades individuales de las capas que constituyen las bicapas; primeramente se depositaron una serie de películas de LSMO/SiO₂/Si variando los espesores. Una vez optimizadas las condiciones de depósito del LSMO se procedió a la fabricación de cinco bicapas MF de BFO/LSMO sobre sustratos de SiO₂/Si (SOS), en las cuales se varió el espesor de la capa de BFO. Todas las películas fueron crecidas utilizando la técnica de erosión iónica *rf* magnetrón, a partir de blancos cerámicos estequiométricos de LSMO y BFO.

4.1. Materiales y preparación de las muestras

4.1.1. Blanco de LSMO

El blanco cerámico de LSMO fue fabricado por medio de la típica reacción de estado sólido de dos etapas utilizando precursores de alta pureza de La₂O₃ (99.9 %), Mn₂O₃ (99.9 %) de AlfaAesar y SrCO₃ (99.9 %) de Aldrich. Los polvos precursores fueron pesados en proporciones estequiométricas para conformar el compuesto La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃; 56.920 g de La₂O₃, 39.389 g de Mn₂O₃ y 22.0997 g de SrCO₃. Se realizó una mezcla inicial a la cual se le agregó alcohol isopropílico hasta obtener una consistencia lodosa y posteriormente se dejó agitando durante 8 h hasta que la mezcla se homogenizó. La mezcla inicial se dejó secar a 60 °C durante 48 h dentro de un horno (StableTemp, Cole Parmer). A la mezcla inicial se le agregó aglutinante de acetato de polivinilo (PVA) preparado al 10 % en peso, a razón de 1 gota por gramo del precursor. No se requirió realizar la molienda ya que los granos del polvo precursor eran de dimensiones nanométricas. Posteriormente el polvo fue prensado uniaxialmente aplicando 116 MPa para formar un disco de 5.1 cm de diámetro. Para lograr la correcta sinterización del blanco se le realizó un análisis

termogravimétrico a la mezcla precursora. La sinterización del blanco se llevó a cabo de la siguiente manera: se elevó la temperatura a razón de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ realizando retenciones en $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 1 h, $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 1 h, $404\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 15 min, $462\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 1 h, $593\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 1 h, $754\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 1 h, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 1 h, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 1 h, $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 4h, $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 4h y finalmente se dejó enfriar hasta temperatura ambiente a una tasa de enfriamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.1.2. Caracterización del blanco cerámico de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

En la Figura 23a se presenta un difractograma de rayos X en el intervalo de $2\theta = 2$ a 90° del blanco cerámico preparado el cual presenta una naturaleza policristalina típica. Los picos de difracción corresponden con una estructura tipo perovskita romboédrica perteneciente al grupo espacial $R\bar{3}c$ (167) del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ estequiométricamente esperado, que concuerda con los reportes de Hibble, Cooper, Hannon, Fawcett, & Greenblatt, 1999 y la tarjeta ICSD 88409 (PDF-01-089-8095). Los parámetros de red calculados son $a = 5.5213\text{ \AA}$ y $c = 13.4130\text{ \AA}$. Los resultados presentan buena correspondencia con los reportes de Choi et al. (2009). En la Figura 23b se muestra un análisis cualitativo de la composición química donde se exhibe que todos los elementos esperados están presentes, sin impurezas. Por su parte, la micrografía de SEM de la Figura 23c muestra que el blanco de LSMO posee una estructura granular y homogénea típica de cerámicas con una densidad media-alta deseada.

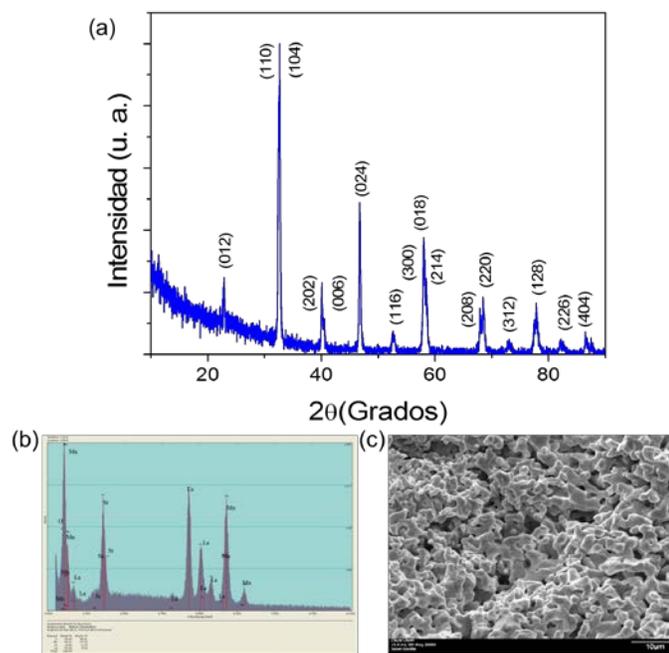


Figura 23. (a) Difractograma de rayos-X, (b) espectro EDS, y (c) micrografía de SEM del blanco cerámico de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.

4.1.3. Blanco de BiFeO₃

El blanco utilizado para el depósito de las películas de BiFeO₃ fue fabricado por el mismo método mediante la sinterización de la mezcla de polvos de Bi₂O₃, Fe₂O₃, Nb₂O₅, y SrCO₃ a 850 °C; con un exceso de 10 % en peso de Bi₂O₃ añadido para compensar la volatilidad de este componente a altas temperaturas. El blanco fue previamente fabricado y reportado por Ostos et al. (2011).

Los sustratos empleados en este estudio siempre fueron limpiados ultrasónicamente en acetona, enjuagados con agua desionizada y posteriormente secados en un flujo de nitrógeno.

4.2. Crecimiento de las películas delgadas

4.2.1. Erosión iónica en régimen *rf* con magnetrón

Los depósitos de las películas delgadas de LSMO y BFO se realizaron a partir de los blancos cerámicos descritos anteriormente utilizando la técnica de erosión iónica *rf* con magnetrón.

El proceso de erosión iónica básico es el siguiente. Un blanco o la fuente del material a ser depositado, se bombardea con iones energéticos, normalmente iones de gases inertes tal como argón (Ar⁺). En esta técnica, los iones presentes en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado ya sea por uno o una mezcla de un gas inerte y otro reactivo como el Ni, O_x, entre otros. En nuestro caso argón y oxígeno, ionizados por el fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones de la mezcla de gases golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. La colisión contundente de estos iones sobre el blanco expulsa átomos del blanco en el espacio. Entonces estos átomos expulsados viajan a cierta distancia hasta que alcanzan el sustrato y comienzan a depositarse formando una película. A medida que más y más átomos se unen sobre el sustrato, comienzan a enlazarse entre sí a nivel molecular, formando una capa atómica ligada fuertemente. Una o más capas de dichos átomos se pueden crear a voluntad en función del tiempo de depósito, lo que permite la producción de estructuras precisas de películas delgadas.

Existen diversas maneras de mejorar este proceso. Una forma común de hacer esto es utilizar lo que se conoce como sistema de erosión iónica *rf* con magnetrón. La principal diferencia con esta y un sistema *dc* básico es la adición de un fuerte campo magnético cerca de la zona del blanco. Este campo hace que los electrones viajen a lo largo de las líneas de flujo magnético cerca del blanco evitándose que sean atraídos hacia el sustrato. La ventaja de esto es que el plasma está confinado a un área cerca del blanco, sin causar

daños a la película delgada que se forma sobre el sustrato. Además, los electrones viajan distancias más largas, lo que aumenta la probabilidad de ionizar más átomos de argón. Esto tiende a generar un plasma estable con alta densidad de iones. Más iones significan más átomos expulsados del blanco, por lo tanto, aumenta la eficiencia del proceso. Una tasa de expulsión más rápida, y la velocidad de depósito minimizan la generación de impurezas en la película delgada, y el aumento de la distancia entre el plasma y el sustrato minimiza los daños causados por los electrones errantes y los iones de argón (Kelly & Arnell, 2000).

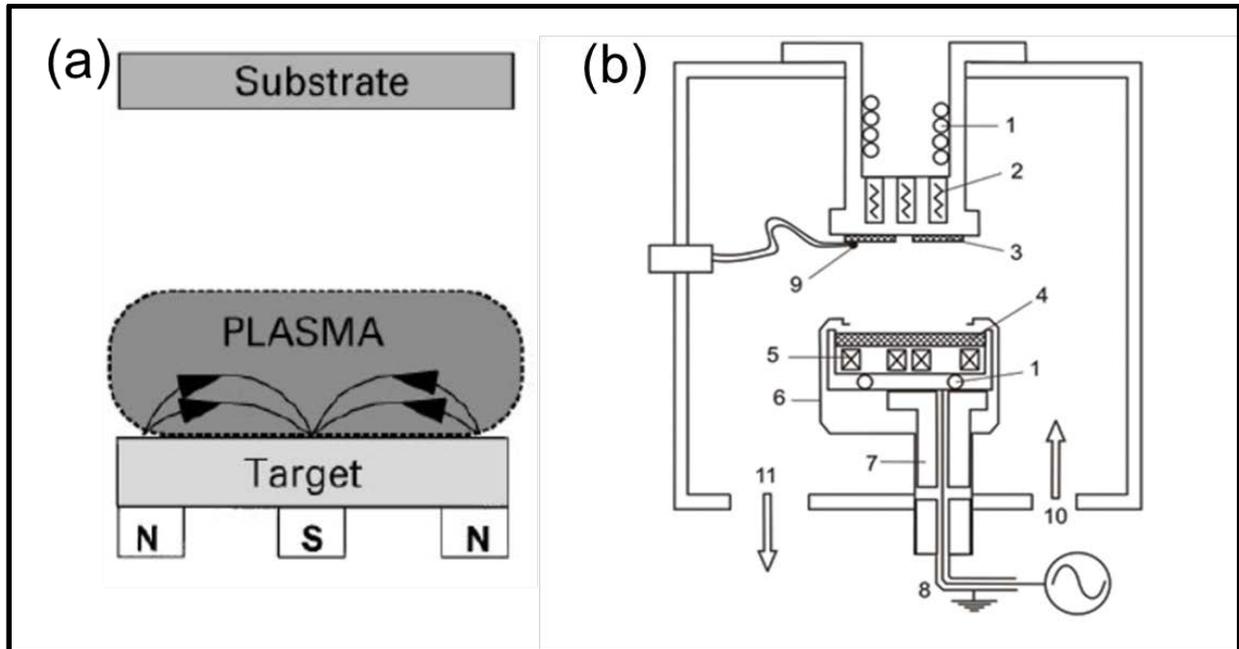


Figura 24. Representación esquemática (a) del confinamiento del plasma observado en el magnetron convencional (Kelly & Arnell, 2000) y (b) de la cámara de erosión iónica y sus componentes principales: 1 - Enfriador de agua; 2 - Resistencias de calentamiento; 3 - Sustrato; 4 - Blanco; 5 - imanes permanentes; 6 - blindaje; 7 - Aislante; 8 - cable de rf; 9 - Termopar; 10 - Entrada de los gases; 11 - Sistema de bombeo. (Leite, Pereira, Da Silva, Dias, & Silva, 2006).

La Figura 24b muestra la representación esquemática de la geometría de la cámara de erosión iónica y componentes principales. En nuestro trabajo las películas fueron crecidas utilizando el sistema descrito en la Figura 24b. El sistema utiliza controladores electrónicos del flujo y la presión total. La bomba mecánica y la turbomolecular nos permitieron obtener presiones residuales de 2×10^{-5} Torr antes de los depósitos. La cámara cuenta con un porta blanco central con magnetron. La distancia entre la superficie del blanco y el sustrato fue de 5 cm durante los depósitos. La temperatura del sustrato fue medida por un termopar colocado en la cara del sustrato Si(100). Mayor detalle de las condiciones de depósito, posición del blanco y del sustrato, temperatura del calefactor, los gases utilizados y las presiones atmosféricas para nuestros experimentos se encuentran descritos en la Tabla 4.

4.2.1.1. Crecimiento de las películas de LSMO

Primeramente se crecieron las películas de LSMO directamente sobre sustratos de SiO₂/Si(100), por erosión iónica *rf* con magnetrón haciendo un estudio de los diferentes parámetros de crecimiento. Las condiciones optimizadas de los depósitos se muestran resumidamente en la Tabla 4. Para todos los depósitos se partió de una presión base de 2×10^{-5} Torr; las presiones parciales de Ar y O₂ se mantuvieron constantes a 15 mTorr y 5 mTorr, respectivamente sumando una presión total dentro de la cámara durante el depósito de 20 mTorr. A su vez la distancia sustrato-blanco fue de 5 cm, la potencia utilizada de *rf* fue de 250 W. La única variación fue el tiempo de depósito lo que dio como resultado diferentes espesores de la película. Como se verá posteriormente los tiempos de depósito de 15, 30 y 60 min, produjeron espesores de $t_{15\text{min}} = 40$ nm, $t_{30\text{min}} = 60$ nm y $t_{60\text{min}} = 140$ nm, de modo que tales muestras fueron etiquetadas como L40, L60 and L140, respectivamente (ver Tabla 5).

4.2.1.2. Crecimiento de las películas de BFO

Posteriormente al crecimiento de las películas de LSMO, se realizó la segunda etapa de crecimiento de películas de BFO sobre sustratos de LSMO/SiO₂/Si(100). Nuevamente se optimizaron las condiciones de depósito que resultaron en: una temperatura del sustrato de 400 °C y tiempos de depósito variaron de 5, 10, 15, 20 a 30 min. La presión base de la cámara de erosión iónica antes del inicio del depósito fue de 2×10^{-5} Torr, y las presiones parciales de 20 mTorr de Ar y 5 mTorr de O₂ utilizados para generar el plasma. La presión total de la cámara se mantuvo a 25 mTorr durante el depósito. Se aplicó una potencia *rf* de 150 W para todas las muestras (véase Tabla 4).

Como se verá más adelante, para los estudios de la presente tesis y atendiendo a los resultados obtenidos para las películas de LSMO, se escogieron los sustratos de LSMO/SOS con espesor de la película de LSMO de 40 nm como se ilustra en la Figura 25.

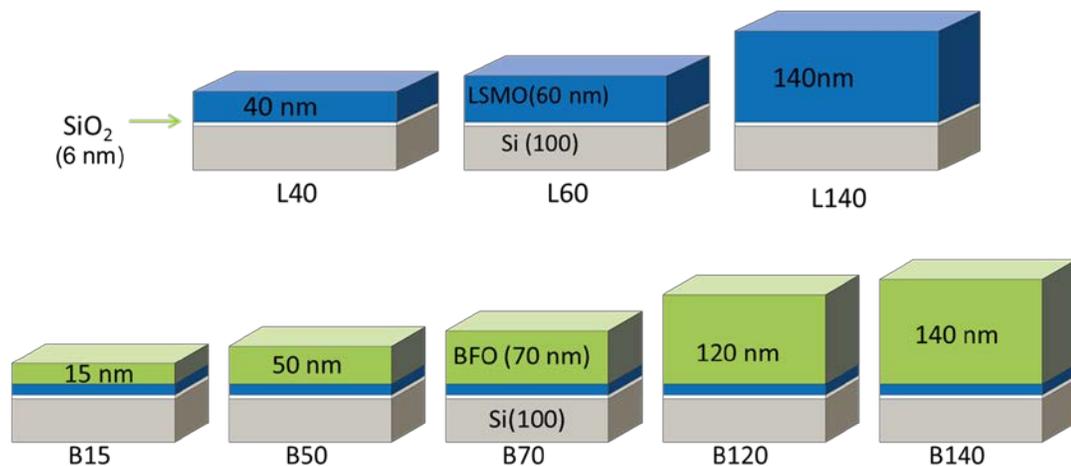
Del mismo modo que para el LSMO, la nomenclatura de las muestras de BFO/LSMO/SOS fueron etiquetadas en dependencia del espesor de la capa de BFO. En este caso para el BFO los tiempos de depósito de BFO 5, 10, 15, 20 y 30 min produjeron espesores de $t_{5\text{min}} = 15$ nm, $t_{10\text{min}} = 50$ nm, $t_{15\text{min}} = 70$ nm, $t_{20\text{min}} = 120$ nm y $t_{30\text{min}} = 140$ nm.

Tabla 4. Parámetros optimizados en los procesos de depósito de las películas de LSMO y BFO.

Condiciones de depósito	Películas de LSMO	Películas de BFO
$T_{\text{sustrato}}(^{\circ}\text{C})$	500	400
$t_{\text{depósito}}(\text{min})$	15, 30 y 60	5, 10, 15, 20, 30
$T_{\text{calentamiento}}(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	30	30
$T_{\text{enfriamiento}}(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	N/A	N/A
$P_{\text{parcial}}[\text{Ar}](\text{mTorr})$	15	20
$P_{\text{parcial}}[\text{O}_2](\text{mTorr})$	5	5
$P_{\text{total}}(\text{mTorr})$	20	25
Potencia (W)	250	150
$P_{\text{base}}(\text{Torr})$	2×10^{-5}	2×10^{-5}

Tabla 5. Nomenclatura asignada a las muestras de LSMO/SOS y heteroestructuras de BFO/LSMO/SOS según el espesor.

LSMO $t_{\text{depósito}}(\text{min})$	Espesor (nm)	Nombre	BFO/LSMO $t_{\text{depósito}}(\text{min})$	Espesor (nm)	Nombre
15	40	L40	5	15	B15
30	60	L60	10	50	B50
60	120	L140	15	70	B70
			20	120	B120
			30	140	B140

**Figura 25.** Ilustración esquemática de los sistemas estudiados de LSMO/SOS en la parte superior de la figura y de BFO/LSMO/SOS en la parte inferior de la figura.

4.3. Caracterización de los sistemas de LSMO/SOS y BFO/LSMO/SOS

4.3.1. Caracterización estructural por difracción de rayos X

Las medidas de difracción de rayos X (DRX) en películas fueron realizadas para determinar las características cristalinas de las muestras; utilizando el difractómetro PanAnalytical X'Pert PRO MRD, operado a 40 kV y 40 mA, con radiación monocromática de Cu K α 1 (1.540598 Å) y la propia oblea de Si como estándar interno. Las mediciones se realizaron en la configuración estándar Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$ en un intervalo de 2θ de 10 a 90° con un paso de 0.02°. Para identificar las fases presentes en las muestras se usó el software del equipo PANanalytical X'Pert HighScore con base de datos PDF-2 2009 del International Centre for Diffraction Data.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado (una longitud de onda definida) sobre la muestra, la cual se encuentra montada sobre un porta muestras de vidrio el cual es alineado antes de cada medición. Cada material se encuentra caracterizado por un patrón único.

Los planos atómicos en un cristal están separados por la distancia entre planos, d . Los rayos X reflejados en la dirección especular recorrerán diferentes distancias debido a esta separación y, por lo tanto, la interferencia será constructiva si la diferencia en el camino es un número entero múltiplo de la longitud de onda de rayos X. Por lo tanto, en el difractograma aparecerán sólo los picos de Bragg de una familia dada [hkl]. Así, la condición de difracción es descrita por la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} = \text{seno } \theta_{hkl} = n\lambda \quad (12)$$

Las reflexiones de los planos cristalográficos varían según el ángulo de incidencia, y las intensidades son intrínsecas para cada tipo de material, de tal manera que el patrón obtenido es único para ese material.

4.3.2. Caracterización estructural y de composición química por microscopía electrónica de transmisión

La caracterización estructural y de la composición química se complementó por medio de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por su siglas en inglés de high-resolution transmission electron microscopy) utilizado para caracterizar el espesor de las capas y sus características morfológicas y estructurales. Para llevar a cabo este estudio se utilizó un microscopio JEOL JEM-2100F y JEOL JEM2200FS (STEM+EDS) operado a 200 KV. Las técnicas de imagen usadas fueron las de campo claro,

campo oscuro y contraste Z. El HRTEM utilizado estaba equipado con detectores para obtener la composición química local empleando la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés de energy dispersive spectroscopy).

Para poder realizar el análisis las muestras por TEM, muestras de secciones transversales fueron preparadas utilizando el microscopio electrónico de barrido JEOL JIB-4500 equipado con microscopía combinada de electrones e iones focalizados. Este microscopio de doble haz integra las prestaciones de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con un microscopio de iones de galio focalizados (FIB). Todas las muestras fueron previamente recubiertas con una delgada capa de Au por evaporación a TA (argon-ion sputtering coating), para proteger la superficie de la muestra de los iones de Ga durante la manipulación de la muestra. El FIB tiene un grado de analogía muy alto con un SEM, sin embargo, en lugar de electrones utiliza un haz de iones de Ga^+ los cuales son 130,000 veces más pesados que los electrones, por ello la interacción con el espécimen es significativamente más fuerte mientras que su nivel de penetración es menor. Así, los iones producen la rotura de los enlaces químicos y la ionización de los átomos del sustrato. Dado que el haz de iones se puede enfocar y controlar, este efecto se puede utilizar para modificar la estructura del espécimen a una escala nanométrica.

4.3.3 Caracterización magnética

El estudio de las propiedades magnéticas se llevó a cabo utilizando un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS, por sus siglas en inglés de physical properties measurement system) con opción de magnetómetro de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés, de vibrating sample magnetometer). En esta tesis, se llevaron a cabo medidas VSM en un Quantum Design PPMS[®] DynaCool[®] -9T platform. En un VSM, una muestra magnética está vibrando en el centro de un conjunto de bobinas de detección. La vibración de la muestra hace que el flujo a través de las bobinas cambie, lo que induce un voltaje en las terminales del conjunto de bobinas cuando la señal tiene la misma frecuencia de la vibración y su amplitud será proporcional al momento magnético. Las bobinas superconductoras se utilizan para proporcionar campos magnéticos variables sobre la muestra, lo que permite medir el momento magnético de la muestra bajo campos aplicados. Todas las muestras fueron cortadas con geometría rectangular con dimensiones de área y longitud similares ($3 \times 4 \text{ mm}^2$). El campo magnético se aplicó en la misma dirección del plano, a lo largo de la dimensión más grande y así minimizar efectos del campo de desmagnetización.

Se realizaron diversas caracterizaciones magnéticas de las muestras para observar el comportamiento de la magnetización en función de la temperatura, y en función del campo magnético. Por su parte la

medición de lazos de histéresis a distintas temperaturas nos permitió obtener información importante tal como la magnetización máxima ($M_{\text{máx}}$) y remanente (M_r) y campos coercitivos (H_c).

Las curvas de magnetización en función de la temperatura $M(T)$, se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento de enfriamiento sin campo magnético aplicado (ZFC, por sus siglas en inglés de zero field cooling) y enfriamiento con campo (FC, por sus siglas en inglés de field cooling). Las curvas de ZFC y FC a bajo campo $H_{\text{dc}} = 200$ Oe y con una rampa de enfriamiento y calentamiento de 1 K/min- se obtuvieron de la siguiente manera: en el caso de la curva de ZFC (i) a partir de una temperatura suficientemente alta (por encima de la TA, en nuestro caso a 400 K) , la muestra se enfrió hasta ~ 2.5 K, en ausencia de campo magnético aplicado, (ii) se aplicó un pequeño campo de medición dc ($H_{\text{dc}} = 200$ Oe) y el momento inducido se registró mientras la temperatura aumentaba hasta llegar a los 400 K. En el caso de la curva de FC (iii) el campo H_{dc} se mantuvo y el momento inducido se midió conforme la temperatura se disminuía progresivamente desde 400 K hasta 2.5 K nuevamente. Una vez obtenidas las curvas de ZFC-FC, se procedió a medir la curva de FC a alto campo (iv) la cual se midió con un campo magnético alto de 50 kOe, de 2.5 a 400 K siguiendo el procedimiento de FC y la misma rampa de enfriamiento y calentamiento.

La obtención de los lazos de histéresis $M(H)$ se llevó a cabo aplicando un campo magnético máximo de ± 40 kOe a diversas temperaturas seleccionadas entre 2.5 y 400 K utilizando un barrido de campo magnético de 100 Oe/seg.

Todos los valores de magnetización obtenidos fueron normalizados volumétricamente considerando el área individual de cada muestra la cual fue cuidadosamente medida por el software de *micrograph gatan* y los espesores fueron obtenidos por medio de la caracterización de TEM como se mencionó en la sección anterior. Conjuntamente, a todas las muestras se les realizó su correspondiente corrección para eliminar la contribución diamagnética del sustrato de $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$.

4.3.4. Caracterización topográfica, ferroeléctricos y piezoeléctrica

La topografía de la superficie, estructura de dominios FE, conmutación de dominios, el comportamiento de histéresis FE y la respuesta piezoeléctrica fueron estudiados por microscopia de piezofuerza.

El microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés de atomic force microscopy) pertenece a las técnicas de microscopía de sonda de barrido (SPM, por sus siglas en inglés de scanning probe microscopy) en el que una punta fina se pone en contacto, es decir, a una distancia atómicamente cercana a la superficie de la muestra. Esto se hace mediante la detección de la fuerza de repulsión entre la punta de la sonda y la superficie. Las fuerzas son extremadamente pequeñas (~ 1 nN). La punta se mueve

entonces hacia atrás y hacia adelante sobre la superficie de la muestra y se puede medir la topografía con resolución atómica en función del diámetro de la punta y la relación de aspecto. Para crear una imagen, la punta se explora sobre el área de interés en la muestra y la imagen es reproducida en el ordenador. La técnica de AFM no requiere preparación de la muestra, y puede ser operado en la presión atmosférica. Nuestro AFM Park System modelo XE-70, está equipado con un amplificador lock-in SR865 (Stanford Research Systems) necesario para realizar microscopia de piezo-fuerza (PFM, por sus siglas en inglés de piezoresponse force microscopy). Las puntas utilizadas (Multi75-G probes with chrome-platinum, de Budget Sensors) cuentan con un recubrimiento conductivo de cromo-platino. La señal de voltaje ac aplicada fue de $1 V_{pp}$, con una frecuencia de resonancia cercano al valor de la resonancia del contacto, es decir, $f = 342.5$ kHz. La película de LSMO se utilizó como electrodo inferior. Todas las medidas de caracterización por PFM se llevaron a cabo con 9% de humedad relativa a 21 °C.

Capítulo 5. Resultados y Discusión

5.1. Caracterización de las películas delgadas de LSMO

5.1.1. Caracterización estructural

Es importante mencionar que antes de establecer los parámetros óptimos de la Tabla 4 se realizaron diversas pruebas de crecimiento de las películas de LSMO por erosión iónica las cuales indicaron variaciones en las temperaturas de depósito desde 400 hasta 550 °C en incrementos de 50 °C, valores diferentes en la potencia *rf*, así como la variación en el tiempo de depósito. De esta manera, se estableció que la temperatura óptima para el depósito es 500°C y se procedió a realizar varios crecimientos variando el tiempo de depósito de 15, 30 y 60 min.

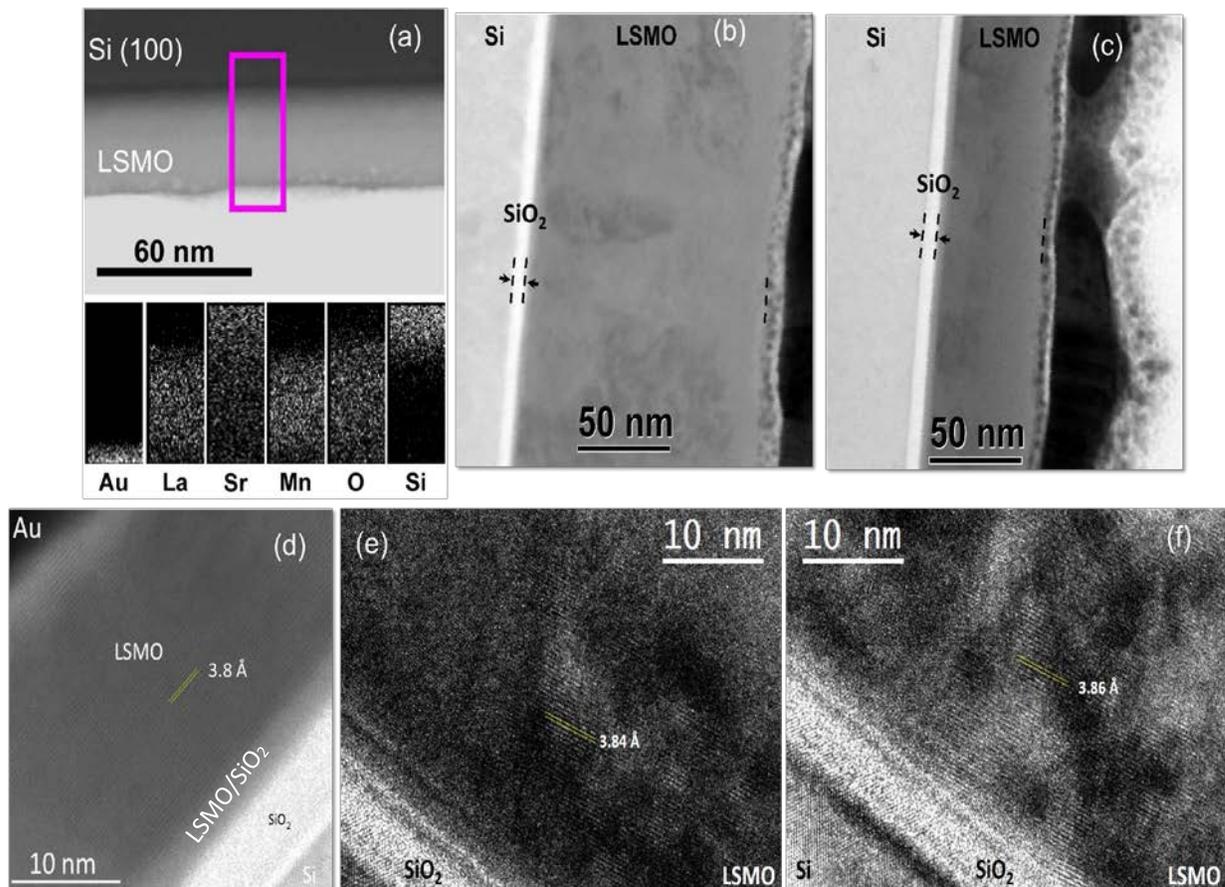


Figura 26. (a) Imagen representativa del análisis químico por EDS. Las señales de Au, La, Sr, Mn, O y Si corresponden a las transiciones $M\alpha_1$, $L\alpha_1$, $L\alpha_1$, $K\alpha_1$, $K\alpha_1$, y $K\alpha_1$. Imágenes de campo claro de la sección transversal de las películas de LSMO con espesor de (b) 140 nm, (c) 60 nm, (d) y 40 nm. Imágenes de alta resolución para (e) 60 nm y (f) 140 nm. Se exhiben valores similares de las distancias interplanares y la misma orientación de crecimiento preferencial.

En la Figura 26a se muestra un mapeo de elementos químicos del área delimitada por el rectángulo color magenta realizado sobre la película L40 donde se puede observar la presencia y la ubicación de los elementos que componen al LSMO (La, Sr, Mn y el O); la presencia de Au se debe a que las películas son recubiertas con una delgada capa de Au para evitar dañar la superficie de la película durante la manipulación al realizar el proceso de preparación por SEM-FIB. De igual modo en la parte superior se observa la presencia del Si que corresponde al sustrato sobre el cual se depositaron las películas de LSMO. También se puede observar que en la sección que corresponde a la película de LSMO nos da información sobre el espesor, que es de 40 nm para la película de LSMO crecida durante 15 min (ver Tabla 5 y Figura 25). En la Figura 26b se muestra una micrografía representativa de la película L140 donde claramente se puede observar el espesor de 140 nm. Así, en la Figura 26c se presenta una imagen de campo oscuro donde se ve claramente que el espesor de la película es de 60 nm. En la Figura 26d se observa una imagen de alta resolución de la muestra L40 donde es posible observar la cristalinidad del sustrato, la capa de óxido de Si nativo de 6 nm, la capa de 4 nm de interdifusión entre el SiO₂ en los primeros nanómetros de crecimiento del LSMO y después se observa la película de LSMO crecida uniformemente. En las imágenes de alta resolución de la Figura 26d, la Figura 26e y la Figura 26f correspondiente a las muestras L40, L60 y L140, respectivamente, se exhiben valores de las distancias interplanares similares de 3.80 Å, 3.84 Å y 3.86 Å, indicando además que en todos los casos las películas crecen con la misma orientación de crecimiento preferencial.

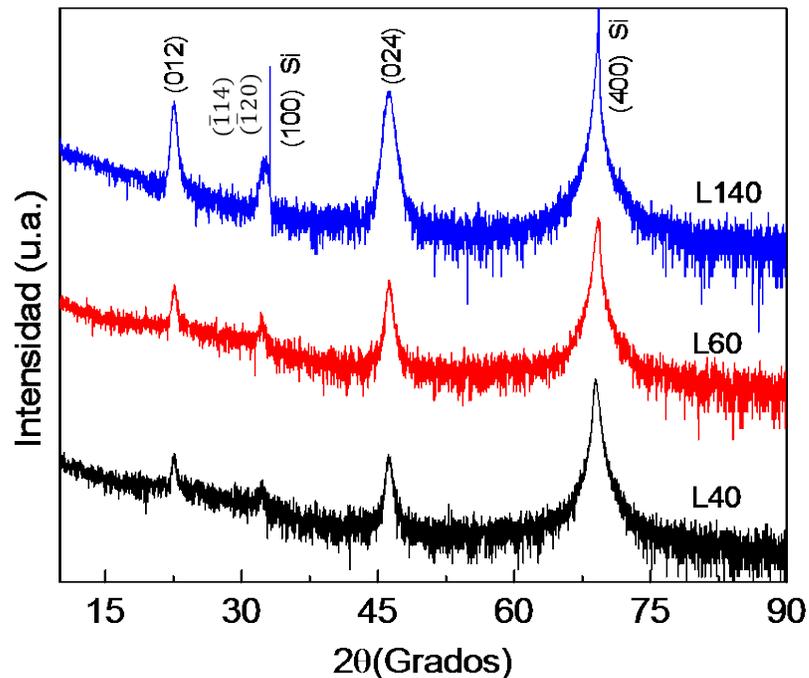


Figura 27. Patrones DRX de las películas de LSMO depositadas a 500 °C con diferentes espesores de las muestras de L40 (LSMO 40 nm), L60 (LSMO 60 nm), L120 (LSMO 140 nm). La Intensidad en escala logarítmica.

En la Figura 27 se muestran los patrones de difracción de los sistemas LSMO/SOS en función del espesor de la película de LSMO. Los picos del Si correspondientes a los planos (400) se presentan en la posición $2\theta = 69.33^\circ$; solo para la muestra L40 aparece el pico a $2\theta = 33.15^\circ$ correspondiente a los planos (100) del Si. El patrón de DRX de las monocapas de LSMO muestra un crecimiento altamente texturado con la orientación preferencial (012) perpendicular al plano del sustrato, descrito por los picos posicionados en $2\theta = 22.576^\circ$ y 46.229° , en buena correspondencia con la estructura romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}c$, SG 167) reportados para el LSMO. La presencia del pico en $2\theta = 32^\circ$ correspondiente a los planos $(\bar{1}20)$ y $(\bar{1}14)$ denota el grado de desorientación en el plano de la película el cual aumenta con el espesor. Tomando en cuenta la representación con la celda hexagonal, los valores de los parámetros de red a y c calculados fueron: $a_{L40} = 5.529 \text{ \AA}$ y $c_{L40} = 13.700 \text{ \AA}$ para la película de L40, variando ligeramente conforme aumenta el espesor de la películas de $a_{L60} = 5.551 \text{ \AA}$ y $c_{L60} = 13.589 \text{ \AA}$ para la película L60 y de $a_{L140} = 5.586 \text{ \AA}$ y $c_{L140} = 13.484 \text{ \AA}$ para la película L140. Estos parámetros están en correspondencia con los reportados por Hibble, Cooper, Hannon, Fawcett, & Greenblatt, 1999, en la tarjeta ICSD 88409 donde $a = 5.5085 \text{ \AA}$ y $c = 13.3717 \text{ \AA}$ a TA. En la Tabla 6 se presentan los parámetros de red calculados para la cerámica y las películas de LSMO, lo cual puede ser usado como testimonio de que las películas poseen la misma estequiometría y composición química que el blanco independientemente del tiempo de depósito.

Tabla 6. Parámetros reticulares a y c calculados del blanco cerámico y las películas de LSMO.

	a (Å)	c (Å)
Blanco	5.521	13.413
L40	5.529	13.700
L60	5.551	13.589
L140	5.586	13.484

Choi et al. (2009) realizaron un estudio donde crecieron películas de LSMO de 350 nm sobre $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ por erosión iónica, en el cual realizaron variaciones en la presión de oxígeno y la potencia de rf y encontraron que la cristalinidad mejora conforme aumentaba la potencia rf en función del flujo de oxígeno. Los autores argumentan que la orientación del crecimiento y cristalinidad son influenciadas por la potencia rf y la presión de oxígeno.

En nuestros resultados observamos que para el caso de películas depositadas a 500°C con espesores entre de 40 y 140 nm, el cambio en el espesor no produce una gran variación en la estructura cristalina, y se mantiene independiente la orientación preferencial de crecimiento (012).

Empleando los parámetros estructurales correspondientes a la muestra L40 (sobre la cual se crecen las películas de BFO posteriormente) se realizó la simulación estructural ilustrada en la Figura 28 obtenida utilizando el software Diamond (Putz H, n.d.). En la Figura 28 la celda hexagonal se ha dispuesto según la orientación preferencial del crecimiento de la película perpendicular al plano del sustrato. Como puede ser observado, los planos (012) y (024) se describen por cadenas cruzadas Mn–O–Mn y La/Sr–O–La/Sr, respectivamente, donde los iones $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ que ocupan el sitio B octaédrico posee coordinación seis mientras que los iones $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{4+}$ ocupando el sitio A posee coordinación nueve. Por lo tanto, dicho crecimiento de la película de LSMO altamente texturada con orientación (012) y el aumento de los parámetros de red se explicarían por el acoplamiento local inconmensurado de la configuración cruzada de las cadenas Mn–O–Mn formando anillos de cuatro miembros, y caracterizados por la longitud del enlace Mn–O de 1.94 Å, ángulos de O–Mn–O de 89.96° y 90.04°, y ángulos de Mn–O–Mn de 166.50°. Tal orientación preferencial del LSMO puede ser explicada asumiendo que sus parámetros están determinados por los parámetros de orden local del arreglo bidimensional del Si–O–Si en la superficie de la película nativa amorfa del dióxido de Si (SiO₂) crecida sobre las obleas de Si. Como se ilustra en la Figura 29 la superficie exterior de esta capa ultradelgada (6 nm) se caracteriza por tener una estequiometría de SiO₂, la cual está caracterizada por una longitud de enlace Si–O de 1.61 Å, ángulo de O–Si–O de ~ 110°, y Si–O–Si de 160°, de acuerdo con estudios anteriores utilizando la dinámica de reactivos moleculares (Awazu & Kawazoe, 2003; Khalilov, Neyts, Pourtois, & Van Duin, 2011), y donde los anillos planares con la energía más baja corresponden a la formación de anillos de cuatro miembros (Awazu & Kawazoe, 2003).

En la Figura 29 se muestra el proceso de crecimiento del SiO₂ sobre Si(100). El proceso de oxidación se explica por medio de la representación estructural molecular e histogramas de los subóxidos; donde $z = 0$ Å corresponde a la red de la capa de Si virgen superior. Se logran distinguir dos mecanismos de crecimiento de la capa de SiO₂, hacia el Si y hacia la superficie. El crecimiento hacia el Si es interrumpido rápidamente, y los átomos no pueden compenetrar el cristal de Si. El límite de la profundidad de oxidación es igual al máximo de la penetración de los átomos de oxígeno, y determina el número máximo de átomos de silicio que puede contribuir a la formación de la capa de Si oxigenada. Los resultados muestran que el límite de profundidad es casi constante durante la segunda etapa de oxidación. Cuando inicia la segunda fase de oxidación aparece una capa de SiO₂. El crecimiento interno continúa hacia el área de la interfaz entre el SiO₂ y el Si. Cuando el contenido de oxígeno es saturado completamente, solo continúa el crecimiento del SiO₂ en la dirección perpendicular al plano de la superficie del Si (Khalilov et al., 2011).

Además, como fue notado de las imágenes representativas de TEM de campo claro de las secciones transversales en la Figura 26 las películas delgadas de LSMO crecen relajadas con la misma orientación preferencial (012) caracterizada por planos con distancia interplanar de aproximadamente de 3.83 Å,

correspondiente a los planos (012) y concuerda satisfactoriamente con los parámetros a_{LSMO} y c_{LSMO} obtenidos por DRX y se observa una conexión continua intercapas LSMO/SO (sin límites de grano apreciables) con un espesor de interfaz de ~ 4 nm (ver Figura 26).

Esta última característica, establece una distinción con los límites de los granos afilados observados en la película delgada epitaxial de LSMO de 50 nm crecida por MBE y sobre los sustratos de CaTiO_3 (epitaxial)/ $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ donde se presenta la formación de una capa amorfa de 10 nm de SiO_x surgida después del crecimiento, reportado por Adamo et al.(2015). Por otra parte, el pico de baja intensidad en $2\theta \sim 32,36^\circ$ (Figura 27) corresponde con los planos $(\bar{1}20)$ y $(\bar{1}14)$, revelando desorientación en el plano, y, junto con el ensachamiento de los picos, indica que la película delgada LSMO está nanoestructurada de acuerdo con la restricción local inducida por la superficie de SiO_2 .

En el pasado se ha reportado que en el caso de depósito por erosión iónica, el plano de crecimiento preferencial de las películas delgadas es decidido por la competencia entre la energía superficial y la energía de tensión (Oh & Je, 1993). Generalmente, el plano de crecimiento es el plano con menor energía superficial; mientras la energía total del crecimiento de la película es la suma tanto de la energía de la superficie y de la tensión. Como se han reportado, se han crecido exitosamente películas de LSMO epitaxiales sobre sustratos monocristalinos como: LaAlO_3 (LAO), SrTiO_3 (STO), MgO . En la mayoría de los trabajos reportados para lograr el crecimiento epitaxial se deben usar capas de acoplamiento (buffer en inglés) entre el sustrato y la película de LSMO que permitan compensar coeficientes térmicos diferentes, adaptar los parámetros de red y eviten la interdifusión de los elementos entre los materiales. En la actualidad para el crecimiento de películas de LSMO epitaxiales es muy popular recubrir el sustrato de Si con STO debido a que el LSMO y el STO tienen estructuras tipo perovskita similares y un pequeño desajuste entre los parámetros de red (Trtík et al., 2000).

En nuestro trabajo la naturaleza amorfa de la capa nativa de SiO_2 que recubre el sustrato y la reactividad química del Si hacen posible el crecimiento epitaxial local de la película de LSMO. De este modo, como se ilustra en la Figura 28, las películas de LSMO crecen capa a capa condicionado por los parámetros de orden local del arreglo bidimensional de la superficie del SiO_2 descritos anteriormente.

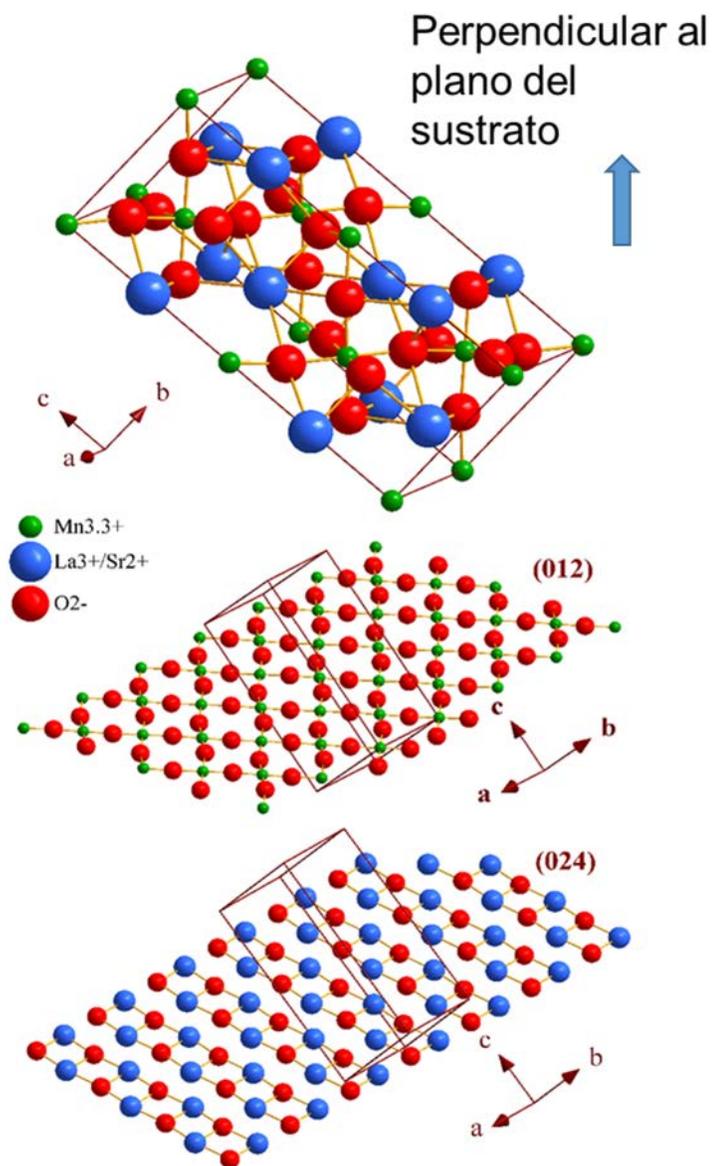


Figura 28. Simulación estructural realizada a partir de los datos de DRX de las películas de LSMO de 40 nm. Se indica la dirección perpendicular al plano del sustrato, y se ilustra una región representativa en los planos (012) y (024).

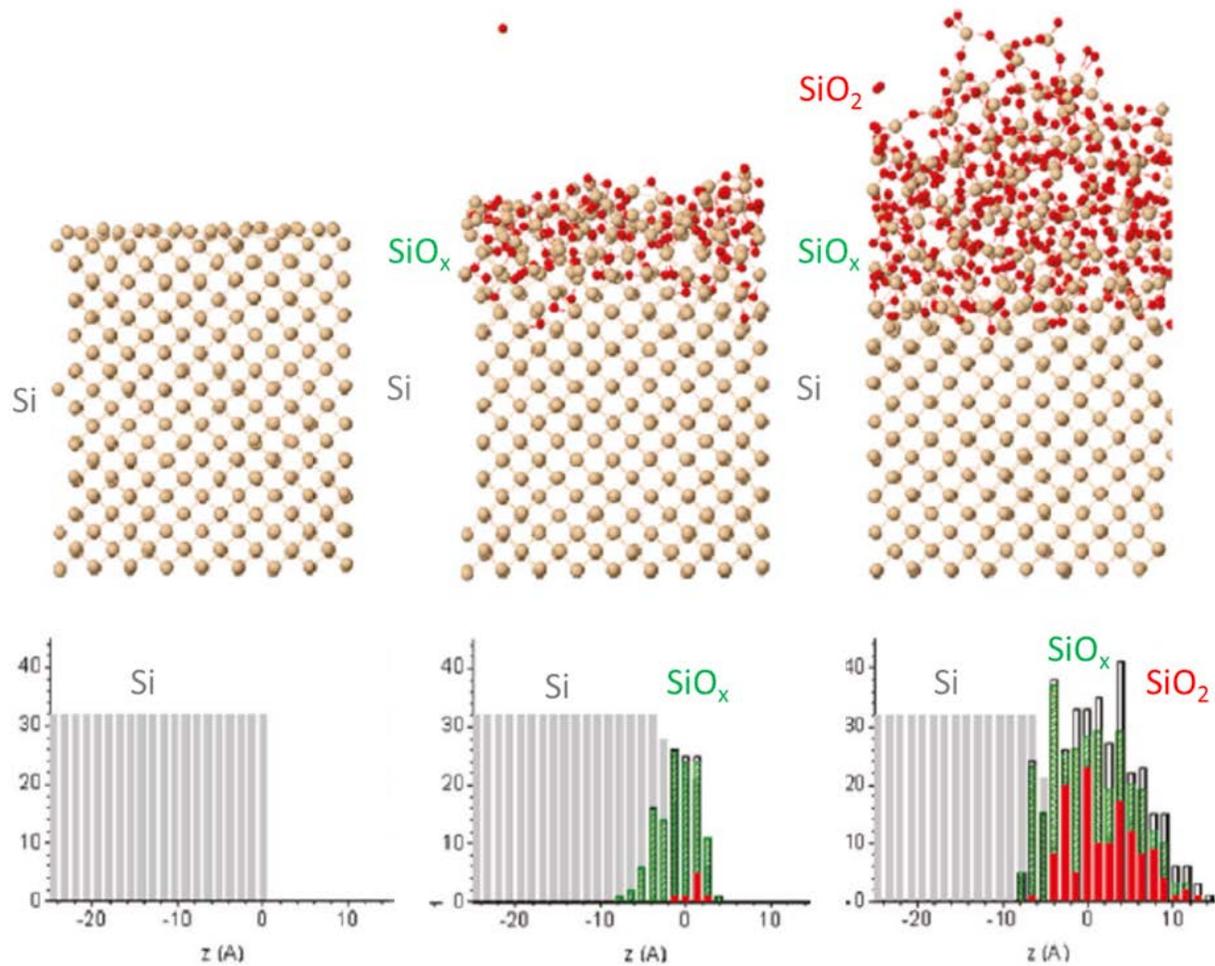


Figura 29. Comportamiento del crecimiento de la capa ultra delgada de SiO_2 . En los histogramas el Si (barras color gris), SiO_x (barras verdes) y SiO_2 (barras rojas). Figura adaptada de (Khalilov et al., 2011).

5.1.2. Propiedades magnéticas

Mediante las medidas de la magnetización en función de la temperatura como las curvas ZFC y FC, se puede identificar el tipo de ordenamiento como ferromagnético, antiferromagnético y/o superparamagnético; así como se pueden determinar parámetros como las temperaturas de Curie, de Néel, la temperatura de bloqueo T_B y la temperatura de irreversibilidad T_{irr} , así como establecer posibles transiciones de fase. En la Figura 30a, se presentan las curvas de M vs T de las películas de LSMO con distintos espesores, en las cuales se puede observar que mientras la muestra L140 exhibe un comportamiento ferromagnético al coincidir las curvas de ZFC y FC con una temperatura de Curie $T_C = 218$ K (ver la Figura 30a), el comportamiento de las curvas ZFC de las muestras L40 y L60 (las películas más delgadas) exhiben un máximo y luego la magnetización disminuye con la disminución de la temperatura. Atendiendo a la naturaleza ferromagnética del compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, el comportamiento de las curvas

de ZFC para las muestras L40 y L60 puede ser explicado considerando que las películas están estructuradas en nanoregiones monodominio con tamaño promedio menor al tamaño crítico requerido para la existencia del comportamiento superparamagnético. De este modo, las temperaturas T_B indicadas de 53 K y 41 K para las muestras L40 y L60, respectivamente, corresponden a las temperaturas de bloqueo por debajo de las cuales ($T < T_B$) la magnetización de los nanodominios se orientan de forma que se minimiza la energía libre disminuyendo la magnetización total. Para $T > T_B$, los efectos térmicos posibilitan el desbloqueo de los nanodominios, y por tanto la alineación de estos con el campo incrementando la magnetización total. Sin embargo, para temperaturas por encima de $T_C = 218$ K tales nanoregiones monodominio pierden su magnetización espontánea y cada momento magnético atómico es aleatorio. Con ello la muestra se comporta como un paramagnético clásico para $T > T_C$.

La T_B está asociada al tamaño crítico de partícula; esto es, a mayor tamaño crítico de las partículas, mayor será la T_B (Krivoruchko, Marchenko, & Prokhorov, 2007). De este modo, que la T_B para la muestra L60 (41 K) es menor que la T_B para la muestra L40 (53 K) es un indicativo de que el tamaño de las nanoregiones en L60 es menor que el tamaño de estas para la muestra L40 a pesar de que ésta tenga un espesor menor. A su vez, es posible establecer que para la muestra de mayor espesor L140 el tamaño de las nanoregiones supera el tamaño crítico para el origen del SPM. Por otra parte, como se observa en la Figura 30a, la temperatura de irreversibilidad T_{irr} por debajo de la cual las curvas de ZFC y FC se separan, es mayor para la muestra L60 (98 K) que aquella de la muestra L40 (68 K) como confirmación de que la muestra L60 posee un mayor ancho de distribución de tamaños. Todos los reportes realizados hasta la fecha en películas delgadas policristalinas de LSMO sobre Si presentan temperaturas de Curie menores al valor $T_C = 350$ K reportado para el LSMO en bulto (Nori et al., 2014). En nuestro caso el menor valor de $T_C = 218$ K obtenido para las películas de LSMO está en correspondencia con la naturaleza nanoestructurada adquirida por la superficie de SiO_2 .

Ahora bien, cuando se consideran los casos en que las partículas están muy cercanas unas de otras, es decir cuando las partículas están lo suficientemente próximas, el momento magnético de una de ellas puede ser afectado por sus vecinas, por lo tanto, las interacciones pueden modificar en gran medida el comportamiento físico del sistema

En nuestras películas de LSMO, las medidas de magnetización de la Figura 30 presentan resultados coherentes: el máximo de la curva de ZFC está localizado a temperaturas más bajas para espesores más grandes (53 K: L40 y 41 K: L60); para la película más delgada L40 se observa que las curvas de ZFC y FC se separan prácticamente en el máximo de la curva de ZFC lo que indica en un principio que el sistema tiene una estrecha distribución de tamaños de dominios. Para la película de L60 se observa que las curvas se

separan mucho antes lo que de acuerdo a la teoría habla de una amplia distribución de tamaños. La película de mayor espesor L140 sufre un cambio de fase, la cual muestra un comportamiento ferromagnético. Esto nos indica que a pesar de que la película se encuentra nanoestructurada las nanoregiones cuentan con un volumen mayor al crítico.

La Figura 30b ilustra las curvas FC obtenidas enfriando las muestras de 400 a 2.5 K aplicando un campo de 50 kOe. Se observa un aumento significativo en la magnetización en comparación con las curvas obtenidas a 200 Oe. Este aumento en la magnetización hace que las temperaturas a las que suceden las transiciones de reordenamientos de los momentos magnéticos sean más notorias. En la muestra L40 se observan transiciones claras en 197 y 179 K, las cuales se describirán más adelante. Por otra parte, la muestra L60 exhibe dos transiciones a bajas temperaturas (36 K y 71 K) ligeramente similares a las de la muestra L40, mientras que en la película más gruesa L140 la curvamuestra unos pequeños escalones en ~ 200 y ~ 50 K. Es de notar que aplicando un campo alto de 50 kOe, las muestras alcanzan su máxima magnetización, lo que permite observar con mayor claridad las temperaturas a las que suceden las transiciones magnéticas.

En la Figura 31 se presentan curvas representativas de histéresis magnética (M vs H) de las películas de L40, L60 y L140, obtenidas a diferentes temperaturas entre 2.5 y 400 K. Por su parte, la Figura 31d muestra el comportamiento de los valores de los parámetros histeréticos como la magnetización máxima ($M_{\text{máx}}$) y la magnetización remanente (M_r), y en la Figura 31e los valores del campo coercitivo (H_c). Se observa que la magnetización aumenta conforme aumenta el campo magnético aplicado para todas las temperaturas hasta que se alcanza la $M_{\text{máx}}$ pero sin llegar a la saturación. Las tres películas tienen un comportamiento FM a bajas temperaturas caracterizadas por altos valores de H_c , mucho mayores a los reportados previamente en la literatura (Haghir-Gosnet et al., 2000; S. Jin et al., 1994; Liu, Du, Zhang, Yan, & Wang, 2007; Nori et al., 2014; C. Rao & Raveau, 1998; Yan, Huang, Wang, Zhu, & Liao, 2000). Como se aprecia en la Figura 31d y Figura 31e, tanto el campo coercitivo como la magnetización remanente y magnetización máxima disminuyen conforme aumenta la temperatura desde 2.5 K y se aprecia que las muestras pierden su carácter FM a partir de los 100 K. El comportamiento de H_c y M_r es similar para todas, mientras se pueden apreciar diferencias en $M_{\text{máx}}$ en comparación con lo observado en la Figura 30b. Por encima de los 100 K se observa una curva sigmoidea de M vs H característica del comportamiento paramagnético.

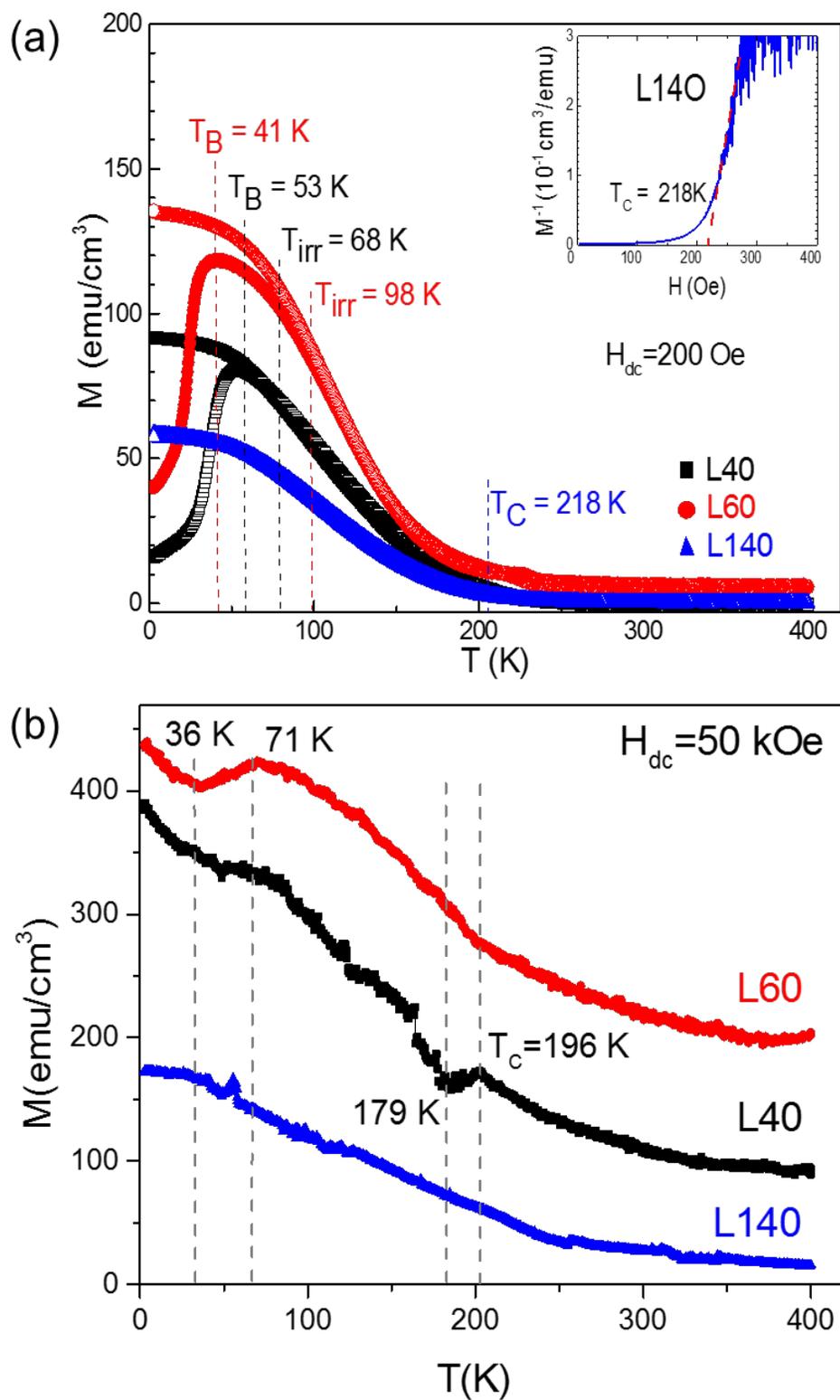


Figura 30. (a) Medidas de la magnetización en dependencia de la temperatura (ZFC- símbolo sólido, FC- símbolo abierto) realizadas a bajo campo magnético ($H_{dc} = 200$ Oe) para las películas delgadas L40, L60, y L140. El inserto en (a) es la curva de M^{-1} vs T obtenida a partir de las medidas de ZFC para la película L140. (b) Medidas de M vs T a alto campo ($H_{dc} = 50$ kOe) donde se indican las temperaturas a la que suceden las transiciones de los ordenamientos magnéticos.

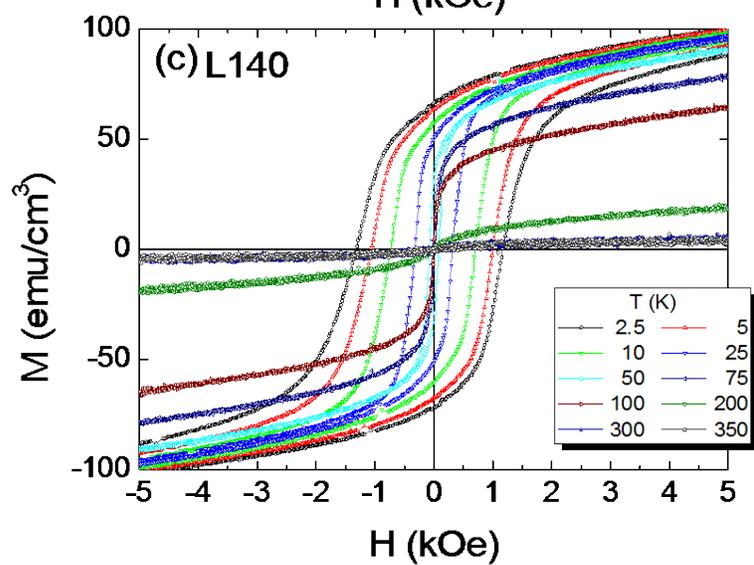
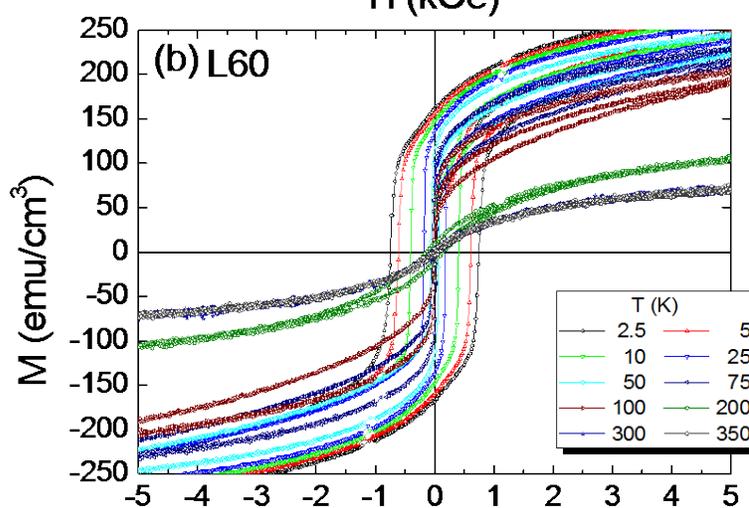
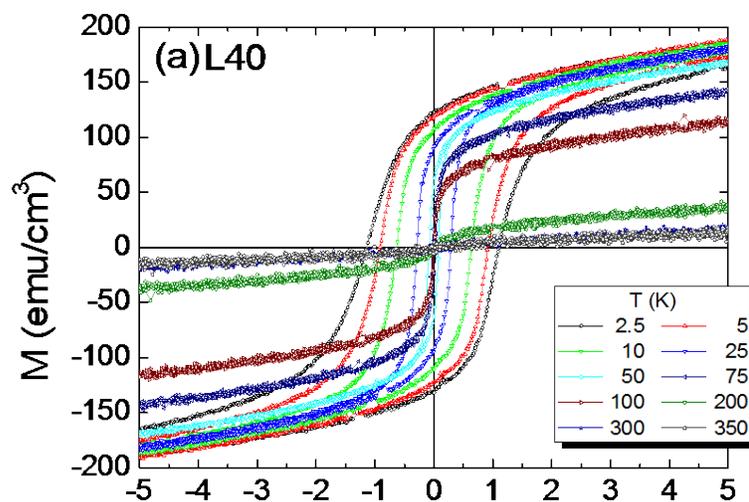
En resumen, de las propiedades obtenidas durante el estudio de las películas de LSMO podemos decir que a diferencia de la mayoría de los reportes previos sobre el LSMO que demuestran que el LSMO exhiben un comportamiento FM con T_C entre 330 K y 360 K para películas delgadas crecidas en diferentes sustratos (Adamo et al., 2015; Banach et al., 2004; A. Chen et al., 2011, 2013; Haghiri-Gosnet et al., 2000; Kumar, Gaur, Choudhary, & Gupta, 2016; S. S. Rao et al., 2013) y de 370 K para el LSMO en bulto (Mira, Rivas, Rivadulla, Vázquez-Vázquez, & López-Quintela, 1999), la curva de ZFC de L40 (Figura 30) muestra un comportamiento superparamagnético (SPM) caracterizado por una transición de paramagnético PM a SPM en $T_C = 196$ K obtenida del gráfico de M^{-1} vs T (Figura 32a), con una temperatura de bloqueo de $T_B = 53$ K, y una temperatura irreversibilidad (T_{irr}) muy cercana a la T_B de $T_{irr} = 68$ K (Knobel et al., 2008) (ver Figura 30). Un comportamiento SPM se observa también en la muestra L60 con una $T_B = 41$ K y $T_{irr} = 98$ K (ver Figura 30a). El comportamiento SPM del LSMO ha sido estudiado en nanopartículas monodominio de 12 nm obtenidos por depósito conjugado (Krivoruchko et al., 2007) o nanopartículas multidominio de 20 nm preparadas mediante la técnica de sol-gel (Rostamnejadi, Salamati, Kameli, & Ahmadvand, 2009); sin embargo, los reportes de tales fenómenos observados en nuestro trabajo en películas delgadas de LSMO no han sido encontrados en la literatura hasta donde se ha podido revisar. Aquí, este comportamiento SPM se atribuye a la naturaleza nanoestructurada de la capa de LSMO, constituidas por nanoregiones de tamaño crítico de monodominios ferromagnéticos (Hsieh & Lue, 2003; Knobel et al., 2008; Suzuki et al., 1998; Xiao et al., 2012; Zheng et al., 2012) inducido por la restricción impuesta por la superficie de SiO_2 como se discutió anteriormente. Sin embargo, ya que tales regiones de monodominios están interactuando fuertemente a través de las fronteras de dominio, el comportamiento SPM podría desaparecer cuando la intensidad del campo magnético supere la barrera de energía magnética asociada con el campo anisotrópico de la superficie en las fronteras de los monodominios SPM (Hsieh, Knobel, Suzuki, Xiao, Zheng). Así, podemos esperar que bajo la influencia de un campo magnético alto, el LSMO se comporte como un material FM clásico, pero con una temperatura de transición por debajo de las reportadas en otros trabajos previos (Adamo et al., 2015; Gu et al., 1997; Haghiri-Gosnet et al., 2000; Hunter et al., 2006). En particular, la Figura 30b muestra la curva de FC obtenida con un campo magnético dc de 50 kOe donde se observa una anomalía en 202 K, muy cercana a la $T_C = 196$ K (ver Figura 32a) obtenida a partir de la curva de bajo campo de ZFC. Esta anomalía podría estar asociada a una transición magnética de segundo orden como la reportada para el material $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (Mira et al., 1999).

Como se discutió anteriormente, la muestra L40 exhibe lazos de histéresis FM típicos con un valor alto de campo coercitivo (H_c) de ~ 1100 Oe a 2.5 K; el H_c disminuye con el aumento de la temperatura y se hace 0 Oe por encima de los 100 K observada (Figura 31c). La muestra L60 despliega campos coercitivos grandes

~ 750 Oe a 2.5 K pero menor al H_c de muestra de menor espesor L40, y se hace 0 Oe por encima de 100 K (Figura 31e).

Los valores de H_c a temperaturas más bajas son significativamente más altos que los reportados (de 10 Oe a 500 Oe) para las películas delgadas de LSMO crecido en diferentes sustratos tales como LaAlO_3 (LAO) (Haghiri-Gosnet et al., 2000), $\text{Ba}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO)/SOS y BTO/LAO/Si (Gu et al., 1997), SrTiO_3 (STO) (Haghiri-Gosnet et al., 2000; Hunter et al., 2006; Kumar et al., 2016; Vafaei et al., 2016; L. Wang et al., 2016; P. Yu et al., 2010), STO/MgO/TiN/SOS (S. S. Rao et al., 2013). Existe una dependencia de H_c con la temperatura similar a la que se observa para la magnetización remanente (M_r) y los valores de magnetización máxima ($M_{m\acute{a}x}$) (Figura 31d). Además, las isotermas de magnetización inicial correspondientes a los lazos de M vs H (Figura 32b) ilustran que la saturación no se alcanza como consecuencia de la naturaleza nanoestructurada de la capa LSMO; adicionalmente, no se despliega el cambio de abrupto de la pendiente característico de la transición de primer orden, sin embargo, exhiben un cambio continuo típico de las propiedades magnéticas asociadas a una transición de segundo orden (Mira et al., 1999).

Las propiedades magnéticas como H_c , $M_{m\acute{a}x}$, M_r se encuentran en función del espesor y la temperatura, encontrando que las películas más delgadas de 40 y 60 nm presentan un comportamiento SPM y presentan una transición a la fase paramagnética por encima de los 200 K. Este comportamiento SPM no ha sido reportado en la literatura a nuestro conocimiento; por su parte la película más gruesa 140 nm presenta un comportamiento FM típico el cual ha sido reportado en la mayoría de los estudios publicados para el LSMO. Ambos comportamientos fueron claramente respaldados a través de las curvas de M vs T y M vs H .



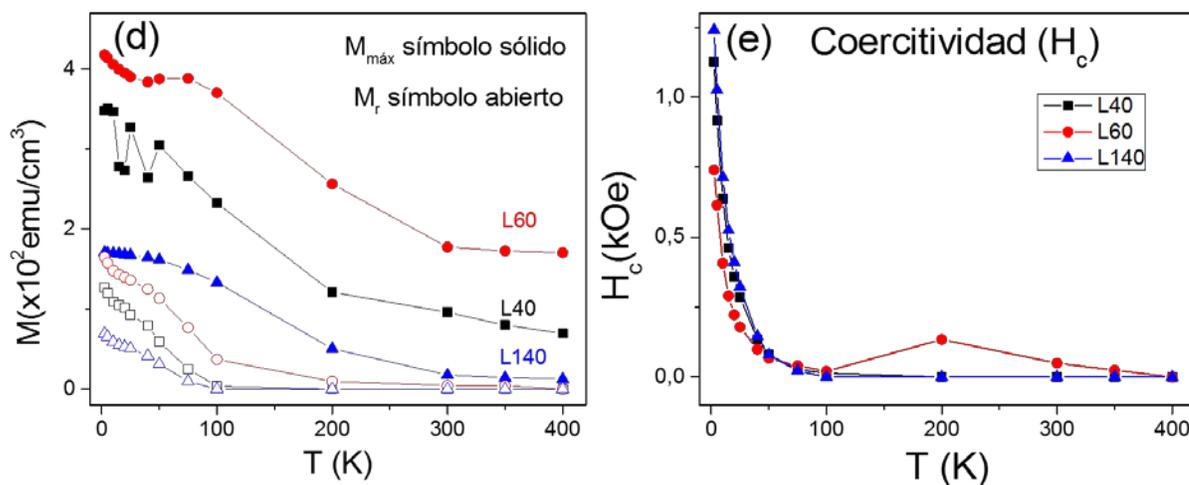


Figura 31. Ciclos de histéresis magnética (M vs H) de las películas delgadas de LSMO de las muestras (a) L40, (b) L60, (c) L140 tomadas a diferentes temperaturas de 2.5 a 400 K en barridos de campo magnético máximo de ± 40 kOe aplicado en dirección paralela a la muestra. Dependencia de (d) la magnetización máxima ($M_{\text{máx}}$) y remanente (M_r), y (e) del campo coercitivo H_c en función de la temperatura.

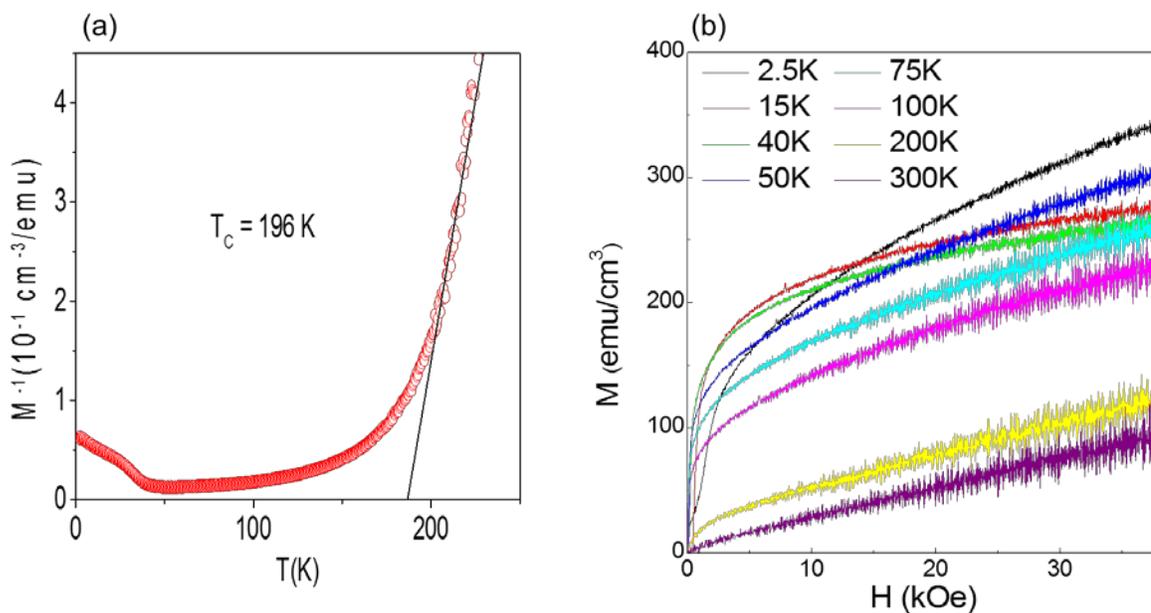


Figura 32. Caracterización magnética de la película delgada de LSMO 40 nm. (a) curva de M^{-1} vs T obtenida a partir de las medidas de ZFC. (b) isotérmicas vírgenes correspondientes a los lazos de histéresis en la Figura 31a.

Resumiendo los resultados de esta parte, hemos crecido exitosamente películas de LSMO altamente texturizadas en la dirección (012) sobre sustratos amorfos de SiO_2/Si por la técnica de erosión iónica *rf* con magnetrón bajo distintos tiempos de depósito 15, 30 y 60 min a 500°C . Observamos que las propiedades tanto estructurales como magnéticas de las películas de LSMO son susceptibles al espesor de la película.

5.1.3. Estudio de reproducibilidad.

Atendiendo a las propuestas estudiadas y atendiendo a la tesis de estudiar heteroestructuras a partir de películas delgadas con el menor espesor posible, escogimos la muestra L40 para el estudio posterior del sistema BFO/LSMO/SOS. De este modo se procedió a realizar un breve estudio de la reproducibilidad del depósito de las películas bajo las mismas condiciones de crecimiento. En la Figura 33 se presentan los patrones de DRX de cinco repeticiones de las películas de LSMO con tiempo de depósito de 15 min; donde se observa la alta reproducibilidad de las películas y posteriormente sobre las cuales se depositaron las películas de BFO, que forman parte de la bicapas objetivo principal de este estudio y se describe en la sección siguiente.

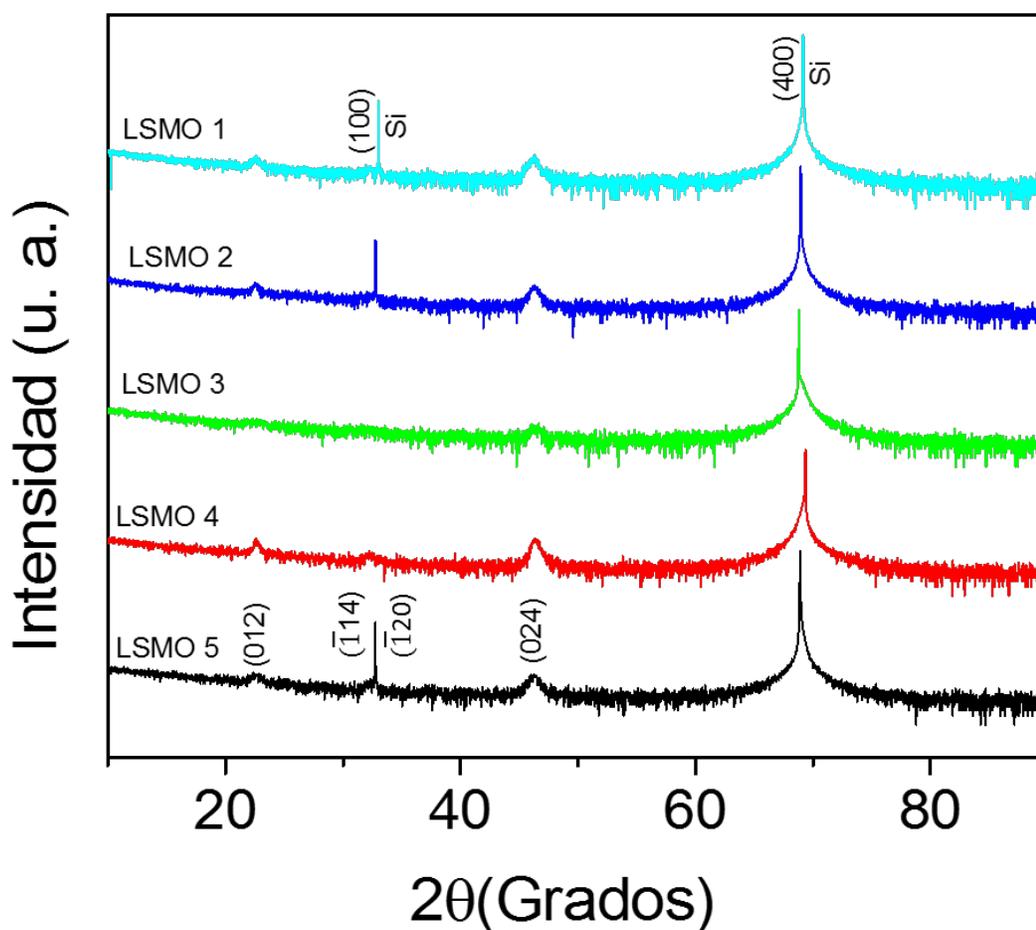


Figura 33. Patrones de DRX de las películas de LSMO con un tiempo de depósito de 15 min, sobre las cuales se procedió a depositar las películas de BFO.

5.2. Caracterización del sistema BFO/LSMO/SOS

5.2.1. Caracterización estructural

Los datos de difracción de rayos X registrados para las bicapas de BFO/LSMO/SOS (B5, B10, B15, B20 y B30) y LSMO/SOS (L40) se muestran en la

Figura 34a, donde se ilustran las intensidades en escala logarítmica. Para propósitos de comparación entre estos patrones, el pico en $2\theta = 69.05^\circ$ presente en la muestra L40 corresponde a la reflexión del sustrato de Si (400), el cual se utilizó como estándar interno de ajuste con el fin de analizar la evolución de las fases presentes. Por lo tanto, cada patrón de difracción se desplazó para que coincidieran las posiciones de los picos del Si (400). El espesor de cada una de las capas de BFO (Tabla 5) fue determinado empleando la técnica de microscopia electrónica de transmisión cuyas imágenes representativas se muestran en la Figura 35. En la Figura 34a, se despliegan los patrones de XRD de BFO/LSMO/SOS donde se muestra la evolución del crecimiento de películas delgadas de BFO (indicado con el símbolo +) en función de su espesor (t_{BFO}). Los picos del LSMO se indican con el símbolo “*”.

Los detalles de la comparación entre los difractogramas de los sistemas BFO/LSMO/SOS se ilustran en la Figura 34b con las intensidades a escala lineal. Es posible notar en la Figura 34b que la intensidad de los picos de la fase de BFO incrementa conforme al incremento del espesor de las películas t_{BFO} . Como puede observarse, las películas de BFO siguen la misma orientación preferencial de crecimiento (012) de la película LSMO, lo cual muestra la buena compatibilidad entre las estructuras cristalinas de ambas películas como en los trabajos reportados anteriormente en bicapas de BFO/LSMO crecidas sobre sustratos tales como STO (Huijben et al., 2013; Kumar et al., 2016; Singh et al., 2014; Vafaei et al., 2016; L. Wang et al., 2016; H. Wu, Mryasov, Abid, Radican, & Shvets, 2013; P. Yu et al., 2010) y sobre heteroestructuras epitaxiales integradas a sustratos de Si integrado STO/MgO/TiN/SOS (S. S. Rao et al., 2013). Los resultados para el BFO están en correspondencia con la simetría romboédrica reportada para el BFO perteneciente al grupo espacial $R3c$ (SG 161) donde, a diferencia del LSMO, los iones Bi^{3+} que ocupan el sitio A tienen coordinación octaédrica (de seis) al igual que los iones Fe^{3+} ocupando el sitio B octaédrico (Brock, n.d.; Zhang, Lu, Wu, Chen, & Ming, 2005). Sin embargo, para las películas BFO los picos más fuertes se desplazan hacia ángulos inferiores respecto a aquellos de la muestra L40.

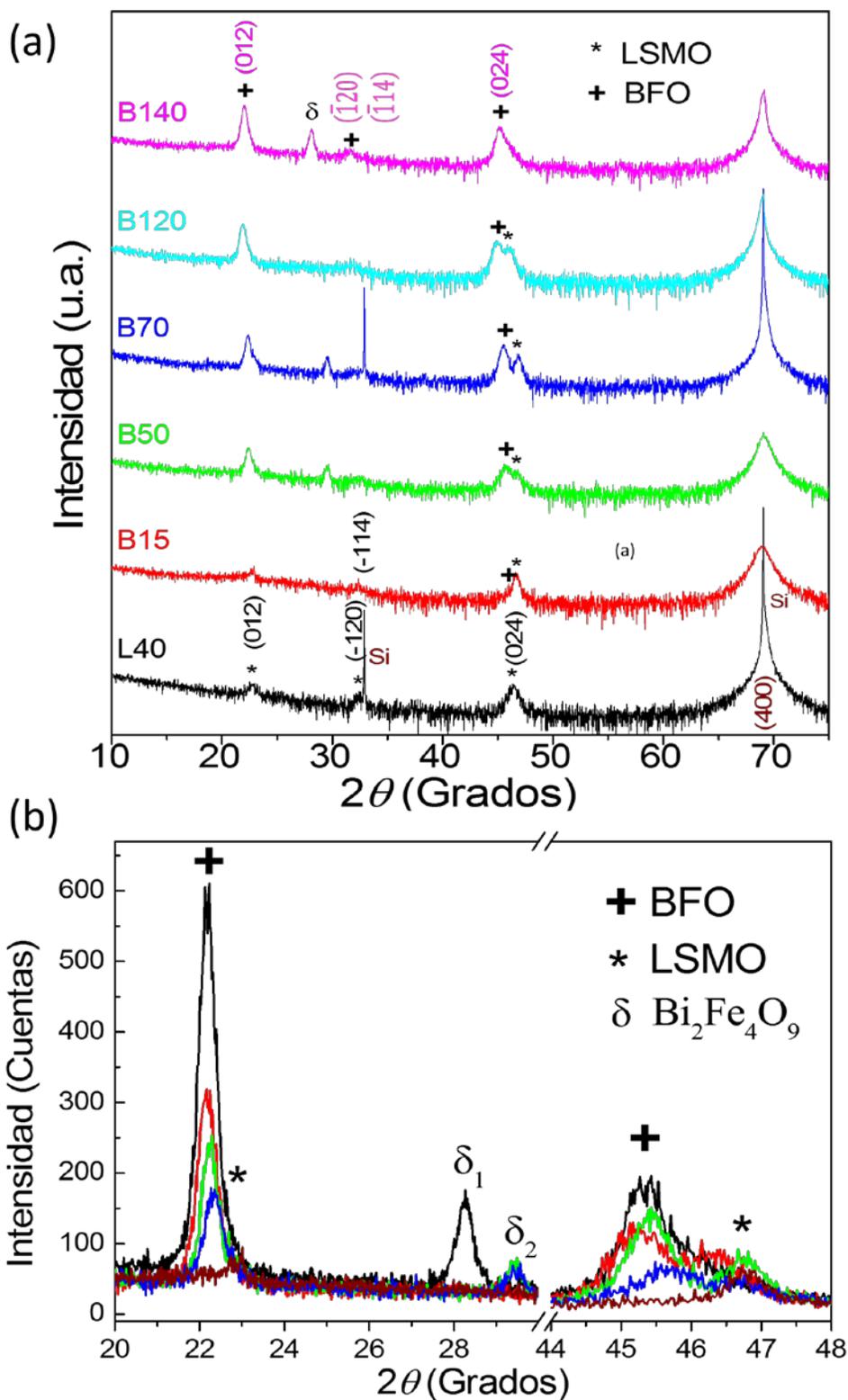


Figura 34. (a) Comparativo entre los patrones de DRX de las bicapas de BFO/LSMO/SOS para diferentes espesores de la capa de BFO de 15, 50, 70, 120, y 140 nm, y de la muestra L40. (b) patrones a escala lineal de las bicapas de BFO/LSMO/SOS. Los símbolos “+” y “*” indican la posición de los picos de las fases de BFO y LSMO, respectivamente, y el símbolo “ δ ” señala los picos asociados a la fase secundaria.

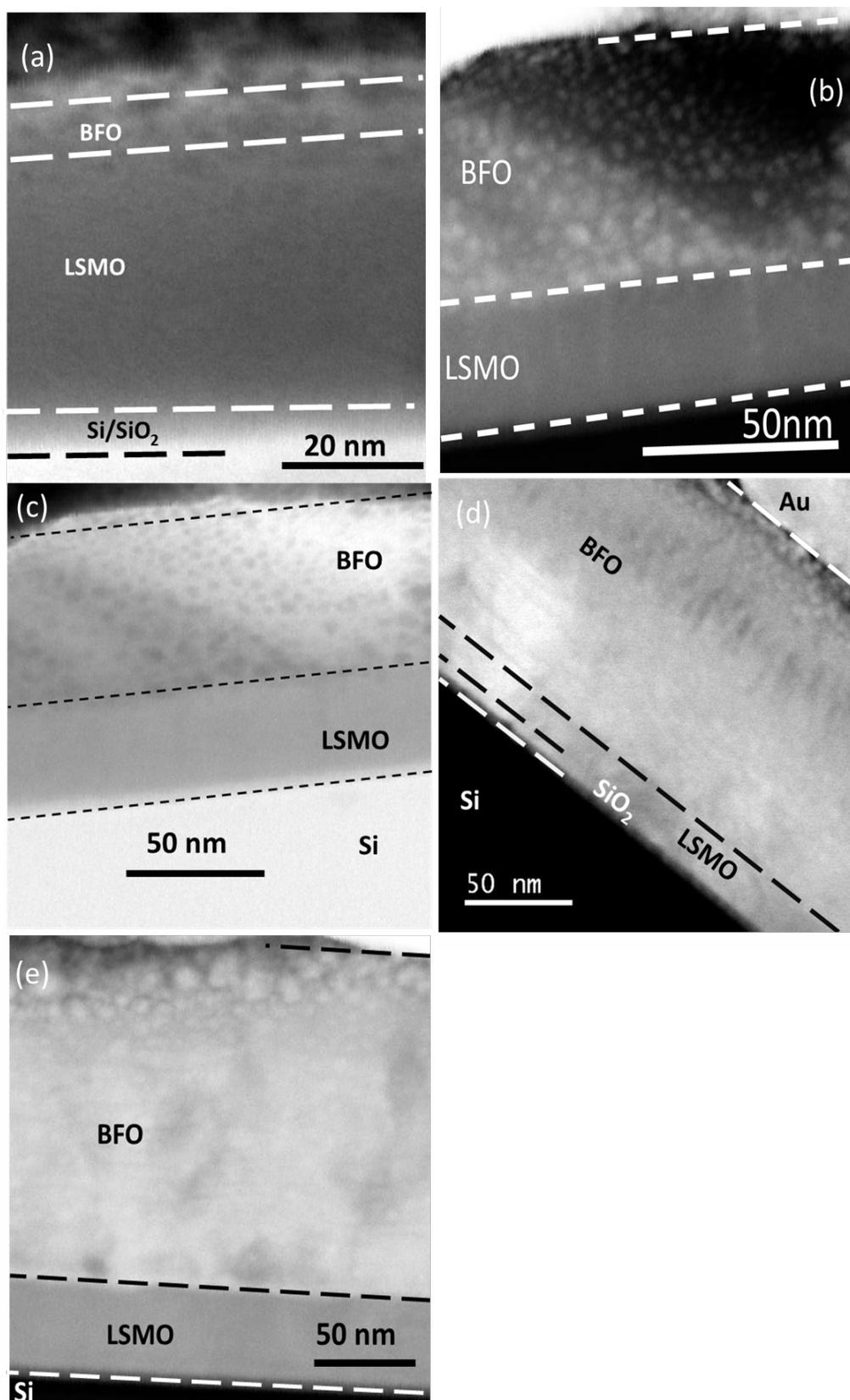


Figura 35. Imágenes representativas de la sección transversal de los sistemas BFO/LSMO/SOS con espesores del BFO de (a) 15 nm (B15), (b) 50 nm (B50), (c) 70 nm (B70), (d) 120 nm (B120) y (e) 140 nm (B140). En todas las muestras el espesor de la capa de LSMO es de 40 nm.

En base a las posiciones de los picos de la muestra de mayor espesor B140, se obtuvieron los parámetros hexagonales $a_{B140} = 5.615 \text{ \AA}$ y $c_{B140} = 14.065 \text{ \AA}$, siendo similares a los reportados para el monocristal monodominio de BFO por Kubel et al. (1990) en la tarjeta ICSD 109370 ($a = 5.5787 \text{ \AA}$ y $c = 13.8688 \text{ \AA}$) y cercanos a los reportados en la tarjeta ICSD 186955 para polvos cerámicos de BFO por Kiyonagi Ryoji et al. (2012) ($a = 5.6044 \text{ \AA}$ y $c = 13.9525 \text{ \AA}$). La Figura 36 muestra la simulación estructural de la fase de BFO empleando los parámetros calculados. Además, según la orientación preferencial (012) se muestra una región representativa de los planos (012) y (024) indicando que la película de BFO puede ser descrita por el crecimiento capa a capa al igual que para la capa de LSMO. Por otra parte, la razón de intensidades $I(012)/I(024)$ están en buena correspondencia con los valores esperados para los patrones de DRX de las fases LSMO y BFO; es decir, mientras que para el LSMO la intensidad del plano (024) es mayor debido a la mayor potencia de dispersión de los iones de La/Sr, para el BFO la intensidad del plano (012) es mayor debido a la mayor potencia de la dispersión de los iones de Bi presentes en dichos planos (ver Figura 36). Por otra parte, la simulación en la Figura 36 muestra que para el BFO, los planos (012) y (024) son descritos por las cadenas cruzadas de Bi–O–Bi y Fe–O–Fe, respectivamente. Por lo tanto, se puede suponer que el crecimiento del BFO es inducido por la superficie del LSMO de tal manera que las capas Mn–O–Mn (planos $n(012)_{\text{LSMO}}$) y las capas de La/Sr–O–La/Sr (planos $n(024)_{\text{LSMO}}$) de la película LSMO condicionan tanto la capa de Bi–O–Bi (planos $n(012)_{\text{BFO}}$) y las capas de Fe–O–Fe (planos $n(024)_{\text{BFO}}$) de la película de BFO; dependiendo de cómo la estructura del LSMO termine en la superficie. Como se discutirá más adelante, este acoplamiento BFO–LSMO es trascendental para las propiedades magnéticas.

Entretanto, mientras que para la muestra B50 las posiciones de los picos de BFO se aproximan a las del LSMO, para la muestra B15 es difícil distinguir la presencia de la capa de BFO ya que es ultradelgada. Sin embargo, la existencia de la película de BFO en la muestra B15 se hace evidente por el pequeño corrimiento de los picos del LSMO hacia ángulos superiores. Este hecho se toma como evidencia de que los parámetros de red del BFO para B15 y B50 son similares a aquellos de la capa del LSMO.

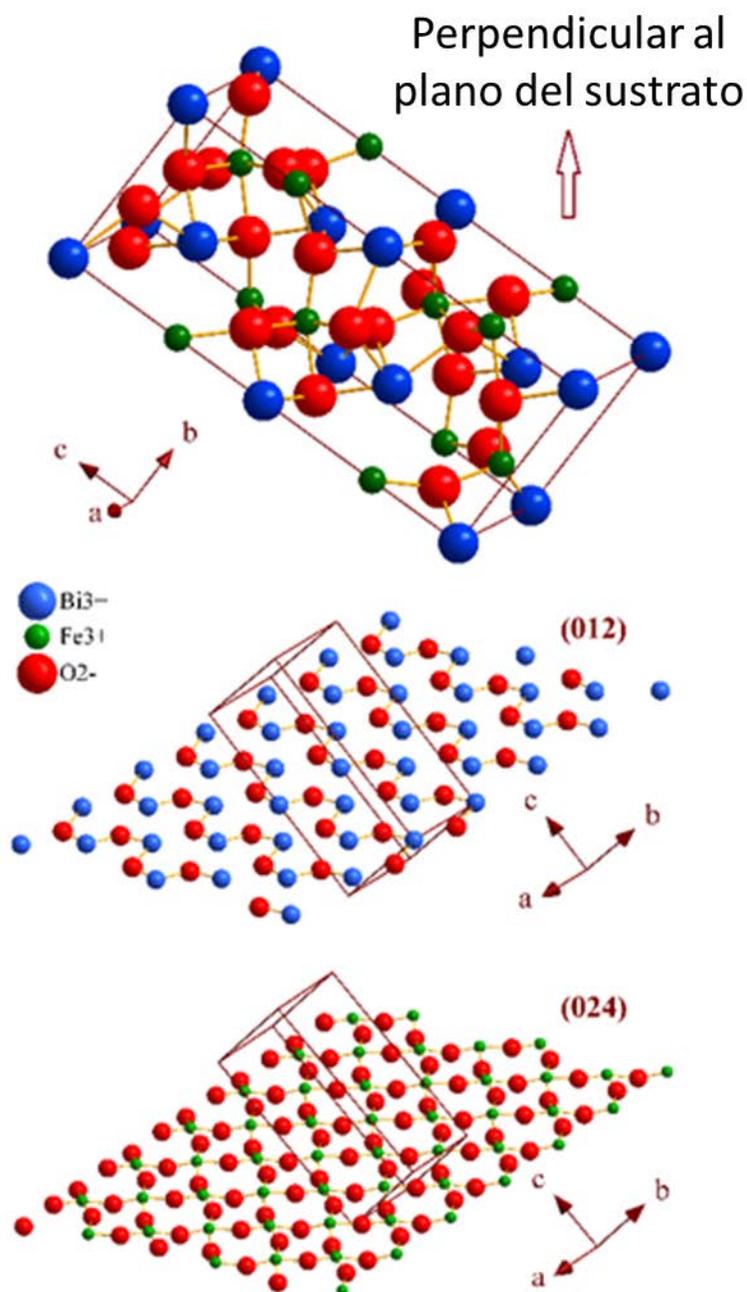


Figura 36. Simulación estructural del BFO correspondiente al grupo espacial $R3c$ en el sistema hexagonal (los parámetros estructurales fueron obtenidos de los patrones de DRX). Se indica la dirección perpendicular al plano del sustrato y se ilustra una región representativa de los planos (012) y (024).

Por otra parte, los picos indicados en la Figura 34b con el símbolo δ_1 para B140 y δ_2 para B50 y B70 se atribuyen a la fase parásita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ asociada a la pérdidas de Bi durante los procesos de depósito (Lahmar et al., 2011). Otras fases como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no fueron detectadas. Sin embargo, debido a su naturaleza antiferromagnética (AFM), la presencia del compuesto $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ caracterizado por tener la temperatura de transición $T_N = 260$ K (de muy poca concentración para las muestras de B50 y B70 y no detectada para las

muestras B15 y B120) no está relacionada con los fenómenos magnéticos y ferroeléctricos que se discutirán a continuación; esta suposición concuerda con los estudios de Lahmar et al. (2011).

Como se puede ver en las imágenes de campo claro de TEM de la sección transversal ilustrada en las Figura 37b y Figura 37c, se observa una interfaz continua BFO/LSMO avalando que la película BFO crece inconmensurablemente epitaxial (con un pequeño desajuste reticular), heredando tanto la orientación perpendicular al plano del sustrato, la desorientación en el plano de la película, y la naturaleza nanoestructurada de la película de LSMO.

Sin embargo, como una clara distinción, las películas de BFO exhiben nanoregiones esféricas (las cuales se muestran en las imágenes de HRTEM en la Figura 37d) sin la observación de límites fronterizos. Tales nanoregiones tienen un tamaño promedio de ~ 4 nm. Por otra parte, los nanoregiones conservan la misma orientación perpendicular al plano del sustrato, indicada por las líneas discontinuas que corresponden al plano $(012)_{\text{BFO}}$ con distancia interplanar de ~ 4.09 Å la cual concuerda con los parámetros a_{BFO} y c_{BFO} obtenidos y la simulación estructural de la Figura 36. A su vez, las nanoregiones poseen diferentes orientaciones en el plano como se ilustra con el círculo en la imagen de HAADF de la Figura 37e. Con tales características, las nanoregiones pueden ser asociados con monodominios FE como se verá más adelante.

Todas las características de las bicapas BFO/LSMO presentadas en este estudio son diferentes a las reportadas anteriormente en heteroestructuras de BFO/LSMO donde las estructuras del BFO y del LSMO se ven obligadas a crecer con la simetría perovskita ($Pm3m$ o $R3m$), creciendo epitaxialmente con orientación cubo a cubo bajo esfuerzo de compresión, y donde los parámetros de red (cúbicos o pseudo-cúbicos) son fuertemente condicionados por los del sustrato utilizado como STO o STO/MgO/TiN/Si(100) (A. Chen et al., 2013; Huijben et al., 2013; Kumar et al., 2016; S. M. Wu et al., 2010).

La composición química local fue investigada por medio del análisis de STEM-EDS. La Figura 37g es una medida representativa donde se muestran los espectros obtenidos a lo largo de una línea de exploración de 100 nm en la superficie de la sección transversal de la bicapa B50. Todas las señales de los elementos esperados están presentes y los límites entre las capas de BFO y LSMO están claramente identificados.

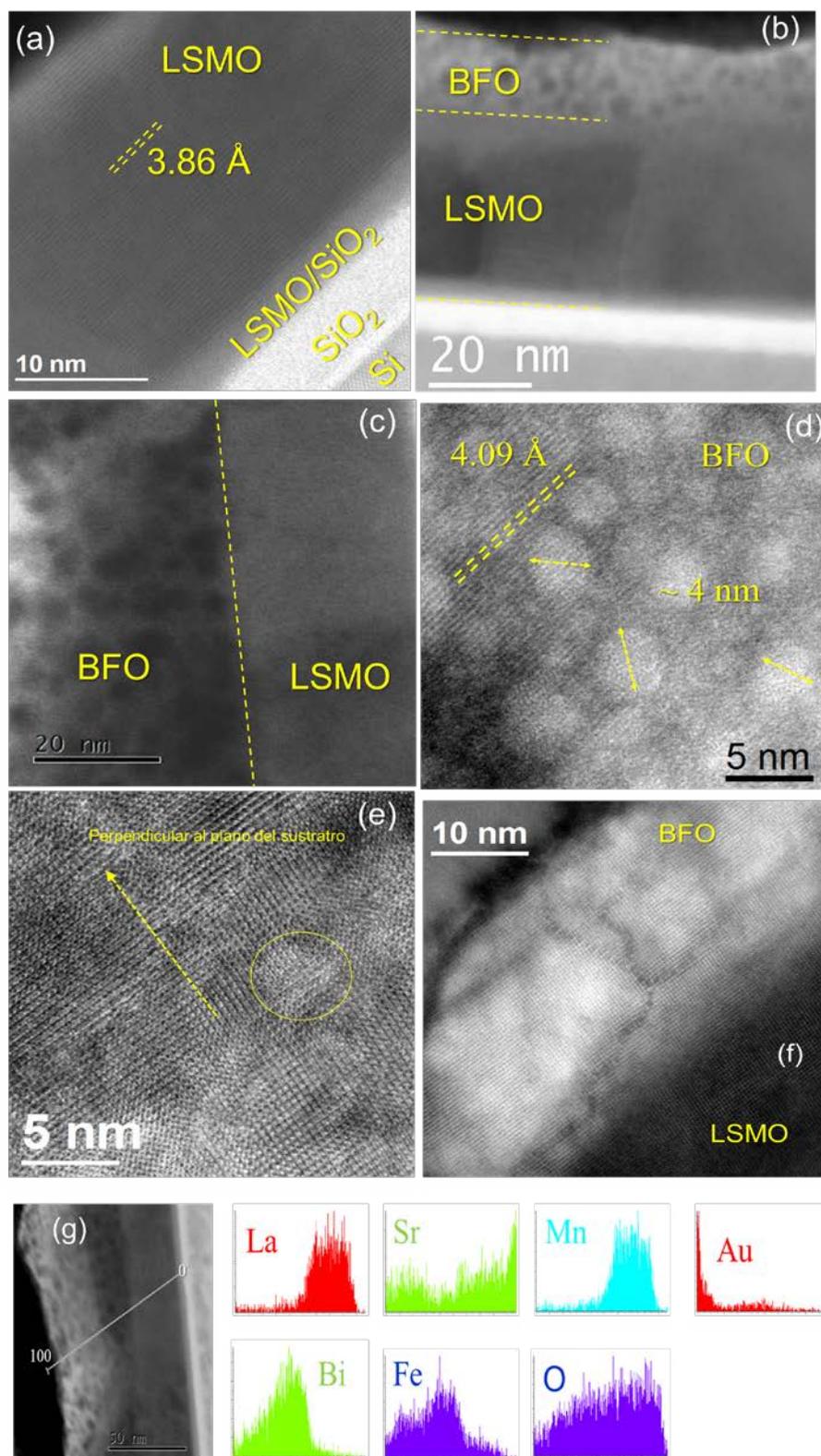


Figura 37. Imágenes representativas de TEM de sección transversal. Micrografías de campo claro de (a) una película de L40 sobre el sustrato de SiO₂/Si, (b) muestra B15, y (c) región de interfaz BFO/LSMO para la muestra B50. (d) HRTEM de la capa de BFO en la muestra B50. (e y f) Imágenes de HAADF de las nanoregiones de la capa de BFO en B50. (g) Análisis de STEM-EDX en una línea de exploración de 100 nm en B50.

5.2.2. Propiedades magnéticas

La Figura 38a muestra la dependencia de la magnetización con respecto a la temperatura, mediante curvas de ZFC y FC, medidas en el plano de la película bajo un campo de $H_{dc} = 200$ Oe para las muestras de BFO/LSMO/SOS. Todas las muestras presentan un comportamiento SPM similar al encontrado en las muestras de LSMO/SOS el cual depende fuertemente del espesor t_{BFO} ; y mientras los valores de la magnetización disminuyen cuando aumenta t_{BFO} , los valores de las temperaturas T_B y T_C se corren hacia valores más altos. Como se puede observar en la Figura 38a, para las muestras con la capa de BFO más gruesa (B120 y B140), los valores de magnetización se reducen drásticamente; un hecho que puede explicarse en términos de la contribución del AFM de la capa de BFO, ya que está actuando una mayor fracción de volumen con respecto al volumen total. Este resultado discrepa con el trabajo de Wang et al. (2013), en el cual se estudian heteroestructuras epitaxiales BFO/LSMO/STO donde el efecto del espesor de la capa de BFO (el cual es variado a partir de 150 hasta 600 nm) no cambia la respuesta FC significativamente y la magnetización se atribuye a la capa de LSMO. Sin embargo, vale la pena señalar que para B15 y B50, donde los parámetros estructurales de las películas BFO son restringidos por los de LSMO, se observa una magnetización significativa en el intervalo de temperaturas entre 250 K y 400 K en el cual la película de LSMO está en estado paramagnético (ver Figura 38a), lo que se toma como un indicativo de que en estas capas más delgadas de BFO un ordenamiento ferri- o ferromagnético de los momentos magnéticos del Fe está presente. Esta situación se discutirá más adelante. Este resultado establece una distinción importante con respecto a otros reportes sobre heteroestructuras epitaxiales de BFO/LSMO crecidas en STO e integradas sobre Si (100) en las que el aumento de la magnetización se atribuye al acoplamiento de intercambio magnético en la interfaz AFM-FM, pero la capa de BFO mantiene su ordenamiento AFM (A. Chen et al., 2013; Huijben et al., 2013; S. S. Rao et al., 2013; Singh et al., 2014; Vafaei et al., 2016).

Adicionalmente, la Figura 38b despliega las mediciones de curvas FC obtenidas a alto campo magnético dc de 50 kOe. Los resultados de la Figura 38b confirman el efecto del espesor de las capas de BFO descritos anteriormente; pero como puede apreciarse, la muestra B15 exhibe una interacción interesante entre las capas en todo el intervalo de temperaturas, puesto en evidencia por las anomalías observadas en torno a los 200 K asociadas a la aparición de transiciones de fase magnética en las películas tanto del BFO como del LSMO y un aumento significativo de la magnetización a temperaturas más altas ($T > 240$ K) respecto a L40.

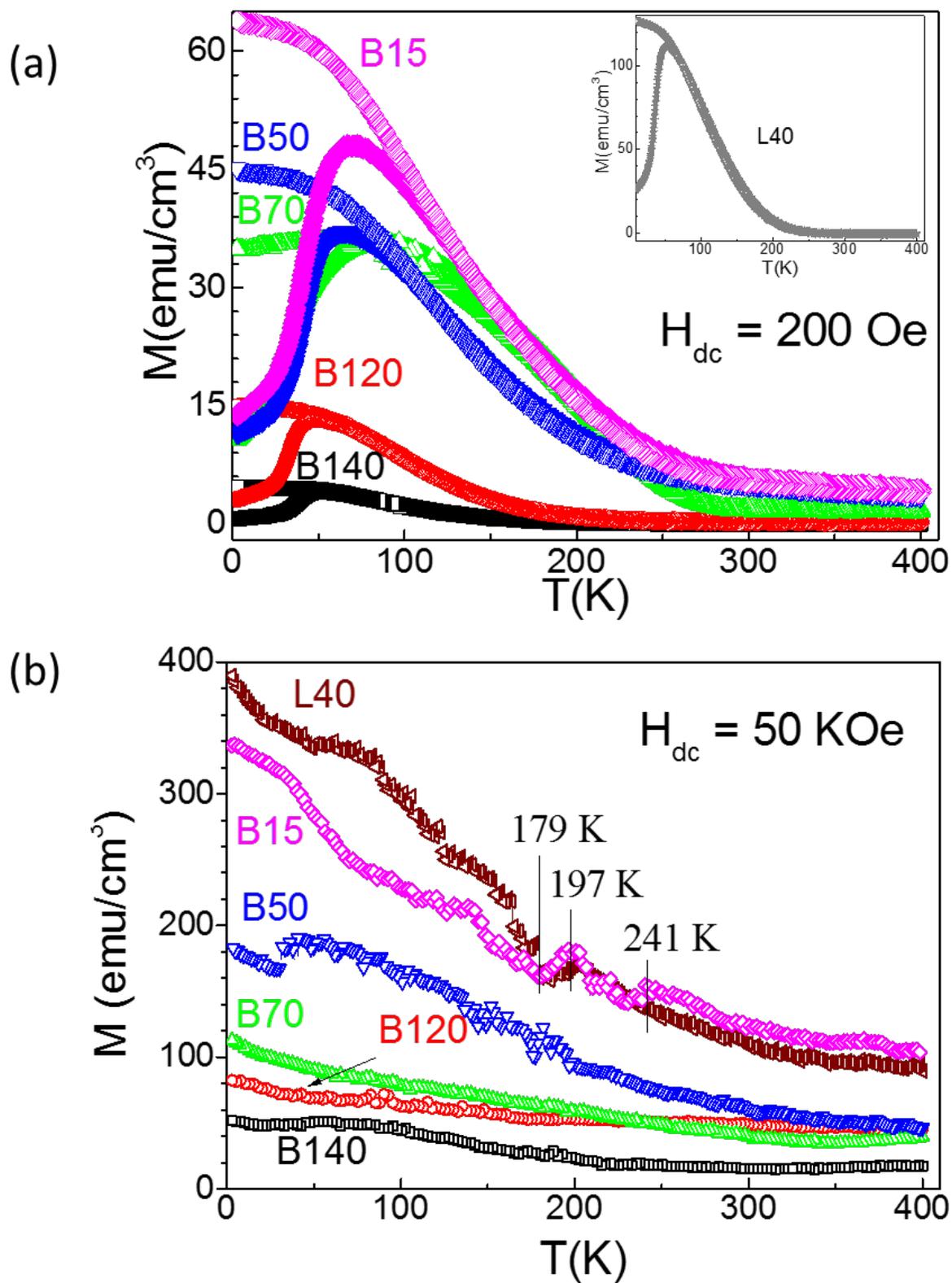


Figura 38. Medidas de la magnetización en función de la temperatura (M vs T) para las muestras de BFO/LSMO/SOS con diferentes espesores de la película de BFO (15, 50, 70, 120 y 140 nm). (a) curvas de ZFC (símbolos sólidos) y curvas de FC (símbolos abiertos), $H_{dc} = 200 \text{ Oe}$. En el inserto se muestra el comportamiento de la muestra L40 para la comparación. (b) Curvas de FC obtenidas bajo un campo de $H_{dc} = 50 \text{ kOe}$.

Para evaluar la contribución individual de la respuesta del BFO y el LSMO en las bicapas, se realizaron medidas de histéresis M vs H con el campo aplicado paralelo al plano de las películas las cuales se muestran en la Figura 39. Aquí se exhibe un sorprendente efecto de cuello de ganso en los ciclos de histéresis magnéticas sólo para las bicapas en B15 y B50. Este comportamiento no ha sido reportado previamente en la literatura para heteroestructuras de BFO/LSMO. Estos lazos de histéresis en forma sigmoidea-distorsionada de la Figura 39a y Figura 39b, se interpretan como resultado de la presencia de más de una fase magnética, donde una de las fases se activa a un campo coercitivo menor y la otra a valores de H_c más altos (Fullerton, Jiang, & Bader, 1999; Gaunkar, Kypris, Nlebedim, & Jiles, 2014; Prieto-Ruiz, Romero, Prima-Garcí, & Coronado, 2015; Raghunathan, Melikhov, Snyder, & Jiles, 2012; H. Wu et al., 2013).

En un sistema multifásico, la transición de una fase de bajo campo coercitivo (fase blanda) a una fase de alto campo coercitivo (fase dura) en la histéresis magnética depende principalmente del campo de intercambio (Raghunathan et al., 2012) y la temperatura (H.-C. Wu et al., 2013); es decir, las capas magnéticas pueden girar libremente sin acoplamiento de intercambio entre capas (IEC, por sus siglas en inglés de interlayer exchange coupling) o sus estados de magnetización se encuentran bajo un fuerte IEC (H.-C. Wu et al., 2013). Efectos de cuello de ganso similares han sido observados en estudios previos de heteroestructuras de materiales magnéticos duros/blandos como en el caso de Sm-Co/Fe (Fullerton et al., 1999), y en bicapas de análogos de azul de Prusia (Prieto-Ruiz et al., 2015), donde el comportamiento magnético se explicó en términos de un mecanismo de imantación por intercambio magnético elástico “exchange-spring magnet”. Por otra parte, en estudios de válvulas de espín conformadas por sistemas de multicapa completamente epitaxiales como $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}/\text{MgO}(100)$, los autores encontraron que la fuerza e incluso el signo del IEC se definen por el ordenamiento carga-orbital que conmuta los estados de magnetización de la válvula de espín (H.-C. Wu et al., 2013). Por otro lado, la teoría Jiles-Atherton se ha utilizado en simulaciones y discusión teórica para la interpretación de la histéresis magnética en materiales FM de dos fases (Gaunkar et al., 2014; Raghunathan et al., 2012).

Por consiguiente, en nuestros resultados para las bicapas B15 y B50 (Figura 39a y Figura 39b, respectivamente), comparados con los ciclos de histéresis de la monocapa L40 (Figura 31a), es fácil observar que estamos en presencia de un fenómeno de IEC entre dos fases de materiales magnéticos. En nuestro resultado se trata de un IEC entre la capa LSMO y la capa de BFO cuyo comportamiento FM, hasta la fecha no ha sido reportado para el compuesto BFO. En la Figura 39a y Figura 39b se muestra que a pesar de que los valores de $M_{\text{máx}}$, M_r , y H_c disminuyen con la temperatura siguiendo el mismo comportamiento que la monocapa L40, la forma sigmoidea-distorsionada inicial en 2.5 K exhibe una contracción del cuello (cuando el campo se acerca a cero, $H = 0$), pero los ciclos conservan su forma y área bajo la curva para los valores de campos magnéticos más altos; sin embargo, cuando la temperatura se eleva más allá de 100 K

el cuello de los ciclos presenta un fuerte aumento de la coercitividad correspondiente a la temperatura donde el LSMO se comporta como paramagnético.

Mientras tanto, en la Figura 40a para la bicapa B15, las isotermas de magnetización iniciales exhiben un cambio de pendiente abrupto a 4.7 kOe independiente de la temperatura, indicativo de un campo coercitivo aparente, el cual se manifiesta con un aumento constante de la magnetización de $\Delta M \sim 30 \text{ emu/cm}^3$ a temperaturas por debajo de la temperatura de transición de SPM a PM de la capa LSMO. Así mismo, la dependencia con la temperatura de los valores de H_c para B15 y B50 se ilustra en la Figura 40b cuyos valores se comparan con aquellos obtenidos para la muestra L40; en particular, la comparación de los ciclos M vs H de las muestras de L40, B15, y B50 a 2.5 K y 300 K se presenta en la Figura 40c y Figura 40d. Como puede observarse, los valores de H_c de B15 y B50 son ligeramente mayores a los de L40 a bajas temperaturas, mientras que para temperaturas entre 40 K y 100 K los valores de H_c son considerablemente mayores. Por su parte, por encima de los 100 K (temperatura de transición SPM - PM) las muestras B15 y B50 incrementan nuevamente sus valores H_c alcanzando los valores máximos a TA (en promedio 1600 y 1830 Oe, respectivamente) con respecto a los valores de 2.5 K (en promedio 1100 y 1240, respectivamente) lo cual es atribuido a las capas de BFO, ahora consideradas ferromagnéticas, caracterizadas por una T_c por encima de 400 K de acuerdo con el comportamiento de los valores de H_c que se muestran en la Figura 40b. La reducción en el valor de la coercitividad observada desde 300 K a 2.5 K ($\sim 30 \%$ obtenida de la H_c), aquí asociada a la capa de BFO dura, también se ha reportado para la coercitividad de la fase magnética dura o de alto campo en heteroestructuras metálicas tales como Sm-Co/Fe (Fullerton et al., 1999), en bicapas de análogos de azul de Prusia (Prieto-Ruiz et al., 2015), o en materiales compuestos como $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoMn}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4$ (Gaunkar et al., 2014). Mientras tanto, estos valores de H_c son significativamente más altos que los reportados para bicapas de BFO/LSMO crecidas sobre sustratos tales como STO (Kumar et al., 2016; Vafaei et al., 2016; L. Wang et al., 2013; P. Yu et al., 2010), y sobre heteroestructuras STO/MgO/TiN/SOS integradas a sustratos de silicio (S. S. Rao et al., 2013; Singamaneni et al., 2015), pero donde el BFO exhibe un comportamiento AFM típico.

Todo este panorama de las propiedades magnéticas de las bicapas de B15 y B50 es consecuencia de la existencia de un fuerte IEC, no entre clásicos materiales duros y blandos esencialmente, pero sí entre la fase de bajo campo LSMO y la fase de alto campo BFO con valores de coercitividad similares. Este IEC se anula cuando la capa LSMO adquiere su estado paramagnético cerca de 200 K en correspondencia con la transición magnética de segundo orden discutido anteriormente. La similitud de los valores de los parámetros intrínsecos y el comportamiento magnético en las bicapas B15 y B50 confirman que las capas de BFO tienen la misma fase FM.

La medición para observar el acoplamiento por campo de intercambio, H_E , esperado para heteroestructuras BFO/LSMO (Huijben et al., 2013; S. S. Rao et al., 2013; Singh et al., 2014; Vafaei et al., 2016; L. Wang et al., 2013) fueron realizadas y no se detectó ningún efecto medible. Adicionalmente, los ciclos M vs H en la Figura 39 para las muestras B70, B120 y B140, exhiben que las histéresis mantienen la forma característica de un FM y posteriormente presentan un lazo sigmodeo siguiendo el comportamiento de la muestra L40 (Figura 31a), como se visualiza en las Figura 39c, Figura 39d y Figura 39e, en donde no se observó un aumento de la coercitividad. Además, los valores $M_{m\acute{a}x}$ y M_r dependen fuertemente del espesor t_{BFO} , disminuyendo su valor con respecto a los de la monocapa L40 (hasta 10 veces para B140); esto último como consecuencia de la mayor fracción de volumen de la fase AFM del BFO en la medida que incrementa el espesor.

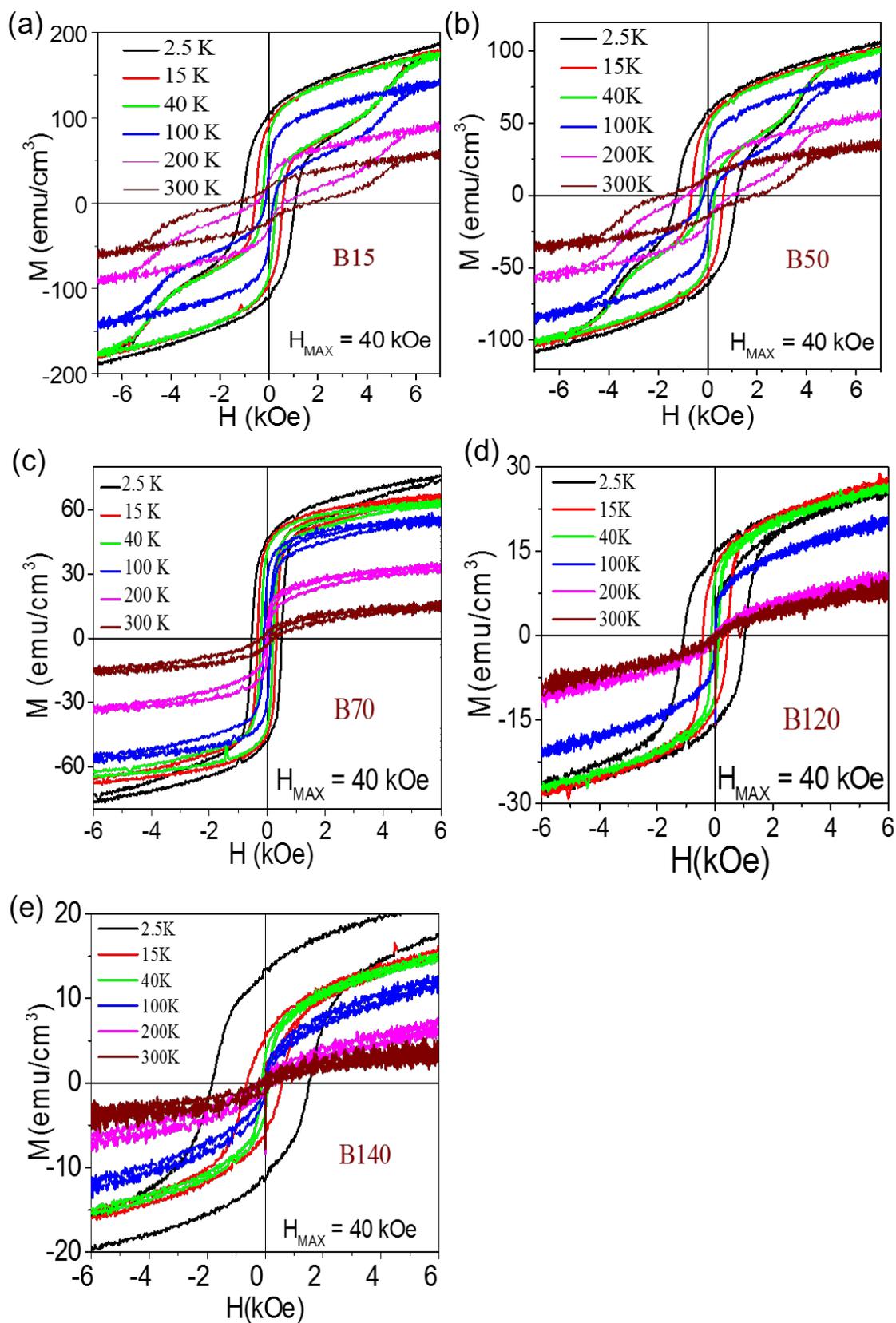


Figura 39. Caracterización magnética de las bicapas BFO/LSMO/SOS con diferentes espesores de la película de BFO. Ciclos de histéresis M vs H medidos a diferentes temperaturas con $H_{m\acute{a}x} = \pm 40$ kOe para las bicapas (a) B15, (b) B50, (c) B70, (d) B120 y (e) B140.

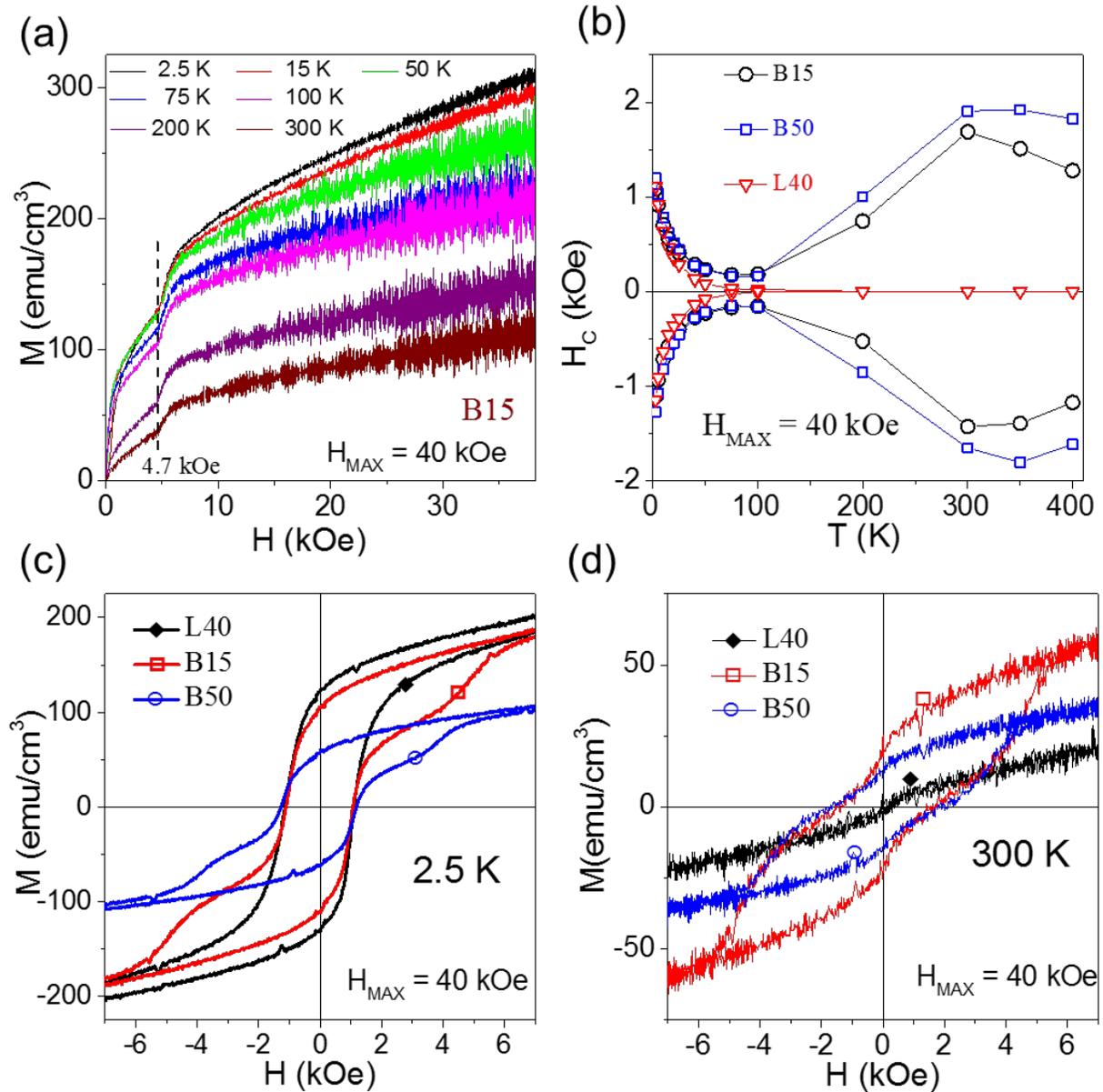


Figura 40. Caracterización magnética de las bicapas BFO/LSMO/SOS con diferentes espesores de la película de BFO. (a) isotermas vírgenes tomadas de los ciclos de histéresis de B15. (b) campo coercitivo H_c en función de la temperatura para las bicapas B15 y B50 comparadas con L40. Comparativo entre los ciclos M vs H de B15, B50 y L40 a (c) 2.5 K y (d) TA (300 K).

Tomando en cuenta todos los argumentos expuestos anteriormente sobre el comportamiento magnético de B15 y B50 a temperaturas por debajo de 200 K, y en particular, tomando en cuenta que las fases ferromagnéticas del BFO y LSMO tienen coercitvidades que se diferencian en sólo un 30 %, y conociendo que los ciclos completos de histéresis magnéticas para dos o más fases FM no son simplemente la suma de las contribuciones de las histéresis por separado (Fullerton et al., 1999), con los resultados discutidos anteriormente es difícil deconvolucionar las contribuciones de cada fase cuando tales fases están

interactuando fuertemente. Para lograr evaluar la contribución individual de las capas del BFO y el LSMO y la naturaleza del efecto IEC observado, se realizaron medidas de los procesos de inversión y reversibilidad de la magnetización. La Figura 41 muestra los ciclos menores de M vs H de la bicapa B15 medidos a 2.5 K, después de que el ciclo mayor fue obtenido a ± 40 kOe, para diferentes valores del campo magnético máximo de inversión (H_{INV}) desde -1.2 kOe (valor superior pero cercano al campo coercitivo de la capa de LSMO) hasta -8 kOe. Como puede verse, aunque el ciclo menor de $H_{INV} = -1.2$ kOe corresponde a la bicapa en general, este se puede asociar a la capa de LSMO una vez que sólo una pequeña fracción de volumen de los dominios reversibles del LSMO conmutaron como se indica por el valor positivo de la magnetización en $H = 0$, y conociendo que el campo de inversión es menor que el campo coercitivo de la capa de BFO (~ 1.6 kOe). Para los ciclos menores con valores H_{INV} de -1.6 kOe - 3.0 kOe los valores de magnetización regresan con valores negativos en $H = 0$, pero sus curvas convergen con el primer ciclo menor. Por lo tanto, hasta $H_{INV} = -3.0$ kOe los ciclos menores no son totalmente reversibles, de modo que la magnetización de la capa LSMO no puede girar libremente (H. Wu et al., 2013) y por lo tanto, puede ser establecido que el observado IEC no está restringido solamente a la interfaz como ocurren en los imanes de intercambio elástico (Fullerton et al., 1999); sin embargo, la aparición de acoplamiento de intercambio no se descarta en la interfaz del BFO/LSMO.

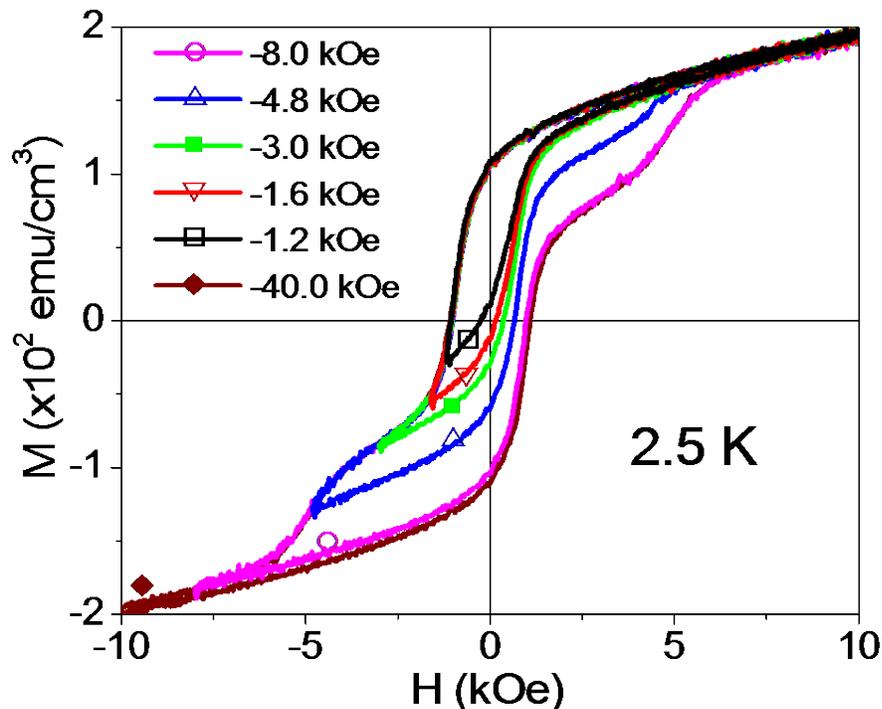


Figura 41. Ciclos M vs H de B15 a 2.5 K. Después de haber sido obtenido el ciclo mayor a con un campo aplicado de ± 40 kOe, los lazos de histéresis menores fueron medidos a diferentes valores de campo magnético de inversión máxima desde -1.2 kOe (ligeramente por encima al valor de H_c) hasta -8 kOe.

Para el ciclo menor correspondiente a $H_{INV} = -4.8$ kOe (ligeramente mayor que el valor de 4.7 kOe indicado en las isothermas iniciales en la Figura 40a), a pesar de que el ciclo menor no alcanza el ciclo mayor, este comienza a exhibir la forma de cuello de ganso. Esto puede ser una consecuencia de que a este valor de $H_{INV} = 4.8$ kOe ocurre la propagación de las paredes de dominios en la capa de menor campo coercitivo del LSMO, la cual comprimida en la interfaz con la capa de alto campo del BFO (Prieto-Ruiz et al., 2015) hace que inicie el proceso de conmutación de la magnetización en el BFO logrando disminuir el campo coercitivo de este como fue discutido anteriormente en el análisis global. Tal comportamiento ilustra que la magnetización de la capa de alto campo de BFO tampoco puede girar libremente. Por último, el lazo menor correspondiente a $H_{INV} = -8.0$ kOe repite muy de cerca el ciclo mayor, como prueba de que la capa de BFO conmuta irreversiblemente a $H_{irr} \sim -6.0$ kOe (Ragunathan et al., 2012). La diferencia en los valores de este último ciclo menor respecto al mayor se debe al hecho de que al aplicar un campo de -8.0 kOe, no se alcanzó el valor máximo $M_{máx}$. Vale la pena señalar que estos resultados demuestran que estamos en presencia de bicapas de dos fases ferromagnéticas que presentan estados de magnetización paralelo, antiparalelo, o mixtos en función del campo magnético externo. Con lo cual, se esperara que se obtenga efectos interesantes si se midiera la respuesta de magnetorresistencia y que además pueden ser integradas con éxito a la tecnología del silicio y aplicadas en nuevos dispositivos magnetoelectrónicos.

Hasta aquí, nuestros experimentos demuestran que con nuestra metodología, las películas más delgadas de BFO (de 15 y 50 nm en espesor) crecidas sobre sustratos LSMO/SOS presentan un comportamiento ferromagnético, no reportado previamente, con una T_c por encima de 400 K. Este ordenamiento ferromagnético de las películas de BFO se puede explicar siguiendo la teoría de Goodenough, 1955, apuntando al establecimiento de una nueva configuración electrónica de espín en la subred Fe^{3+} -O- Fe^{3+} , donde los enlaces Fe-O son alternadamente semicovalentes o iónicos, de tal manera que, mientras que el momento magnético neto asociado con los iones O^{2-} es antiparalelo con el momento neto de los iones vecinos de Fe^{3+} , los momentos iónicos de Fe^{3+} en los octaedros consecutivos permanecen acoplados ferromagnéticamente.

En el presente trabajo proponemos que el origen del ordenamiento ferromagnético de la subred Fe^{3+} -O- Fe^{3+} , es inducido por una fuerte hibridación en la superficie del LSMO durante el proceso de crecimiento de acuerdo con el análisis cristalográfico que se discutió anteriormente, como consecuencia del acoplamiento de interacciones de superintercambio entre los iones Fe^{3+} con la subred ferromagnética Mn^{3+} -O- Mn^{3+}/Mn^{4+} y regulado por un mecanismo de doble intercambio donde de acuerdo con la estequiometría $La_{0.7}Sr_{0.3}^{2+}(Mn_{0.7}^{3+}Mn_{0.3}^{4+})O_3$, los iones de Mn^{4+} se diluyen en la matriz rodeados por los iones Mn^{3+} que se encuentran en mayor número en los compuestos del LSMO (Goodenough, 1955; P. Yu et al., 2010). Es necesario mencionar que para esta concentración de iones de Mn^{4+} , los enlaces de Mn^{3+} -

O y Mn^{4+} -O tienen diferentes longitudes lo que produce una deformación elástica de cooperación con simetría romboédrica (Goodenough, 1955). Esto conduce a un fuerte acoplamiento de superintercambio ferromagnético entre la matriz Fe^{3+} -O- Fe^{3+} con la matriz de Mn^{3+} -O- $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ mediante el orbital $d_{x^2-y^2}$ ordenado en sus planos respectivos $n(024)_{\text{BFO}}$ y $n(012)_{\text{LSMO}}$, donde se espera que las magnetizaciones sean antiparalelas en los dos lados de la interfaz (Goodenough, 1955; Tsybal, Gruverman, Garcia, Bibes, & Barthélémy, 2012; P. Yu et al., 2010). Este modelo de interacciones de superintercambio y el mecanismo de acoplamiento mediante el orbital $d_{x^2-y^2}$ fueron presentados por P. Yu et al.(2010) y Pu Yu, Chu, & Ramesh (2012) para explicar el ferromagnetismo observado en el BFO antiferromagnético relacionado con una reconstrucción orbital electrónica en la interfaz de heteroestructuras BFO/LSMO fuertemente regida por el sustrato de STO cúbico. Sin embargo, en nuestro caso existe una distinción bien definida: la formación del ordenamiento FM se extiende a través de todo el bulto de la muestra, como consecuencia de que la estructura del BFO va adquiriendo la misma orientación de crecimiento y simetría romboédrica del LSMO, misma que a su vez es inducida por la superficie del SiO_2 de la oblea de silicio.

5.2.3. Propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas

Para estudiar las propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas de las películas de BFO se utilizó la técnica de PFM en el modo de resonancia. Los resultados de las bicapas B50 y B140 fueron seleccionadas como muestras representativas. Los patrones de conmutación de polarización fueron explorados en un régimen de trabajo aplicando voltajes *dc* optimizados. Por lo tanto, se realizaron barridos de polarización con el campo eléctrico perpendicular al plano de la muestra de la siguiente manera: en un área total de $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ se aplicó un voltaje *dc* de polarización inicial de -9 V para B50 (-32 V para B140) en una zona interior concéntrica con un área de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$, seguido de la aplicación de + 6 V (+ 32 V) en un área concéntrica menor de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. Después de haber polarizado, se tomaron simultáneamente las imágenes de PFM de la topografía, la amplitud, y la fase en el área completa de $12 \times 12 \mu\text{m}^2$. Los resultados se despliegan desde la Figura 42a a la Figura 42d para B50 y de la Figura 42e a la Figura 42h para B140. En las imágenes de la topografía de B50 (Figura 42d) y B140 (Figura 42h) no se observó ningún daño causado por los campos eléctricos aplicados, lo que indica que las señales de PFM provienen solamente de la piezorespuesta de las capas de BFO. Adicionalmente, se obtuvieron valores de rugosidad de 8.27 nm para B50 y 2.85 nm para B140, en buena correspondencia con los resultados observados de las medidas de sección transversal por TEM. Como se puede apreciar, las imágenes de piezorespuesta correspondientes a la señal de amplitud de los patrones cuadrados concéntricos (Figura 42a y Figura 42e) presentan fronteras bien definidas, separando regiones con expansiones y contracciones con valores de amplitud similares en cada caso, asociados a las paredes de dominios ferroeléctricos. Por su parte, las imágenes de los patrones cuadrados

concéntricos correspondientes a la señal de fase (Figura 42b y Figura 42f) muestran contrastes de claros y oscuros bien definidos que corresponden a la orientación de los dominios FE hacia *arriba* y hacia *abajo*, respectivamente; es decir, los dominios con polarización opuesta conmutaron a lo largo de la orientación perpendicular al sustrato (L. Chen et al., 2016; Chu et al., 2006). Además, en el perfil de las señales de la fase ilustrado en las Figura 42c y Figura 42g muestran que la estructura de dominios FE, en las bicapas B50 y B140, se caracteriza por paredes de dominio de 180° y 109° , respectivamente, lo que concuerda con los estudios detallados anteriores sobre películas epitaxiales de BFO (L. Chen et al., 2016; Chu et al., 2006; Y. Jin et al., 2015; Zavaliche et al., 2006). Especialmente, las paredes de 109° son típicos de la simetría romboédrica una vez que la polarización espontánea se encuentra a lo largo en la dirección [111] en la estructura del BFO debido a un desplazamiento grande de los iones de Bi en relación con los octaedros FeO_6 (ver simulación en la Figura 36) (Zavaliche et al., 2006).

En particular, la asimetría en los valores del voltaje de polarización eléctrica (Figura 42b) y la visualización de las paredes de dominios de conmutación de 180° en B50, donde la capa de BFO tiene la misma orientación preferencial que en la muestra B140, podrían estar favorecidas por el reordenamiento de la distorsión ferroeléctrica relacionada fuertemente con el arreglo ferromagnético. Esto pudiera resultar del fenómeno de salto de transición de espín asociado con los centros magnéticos en estados de alto y bajo espín de los iones de $\text{Fe } d^5$ que forman los octaedros; fenómeno que fue predicho por Bersuker utilizando la teoría de pseudo-efecto de Jahn-Teller aplicada a multiferroicos con estructuras tipo perovskita (Bersuker, 2012).

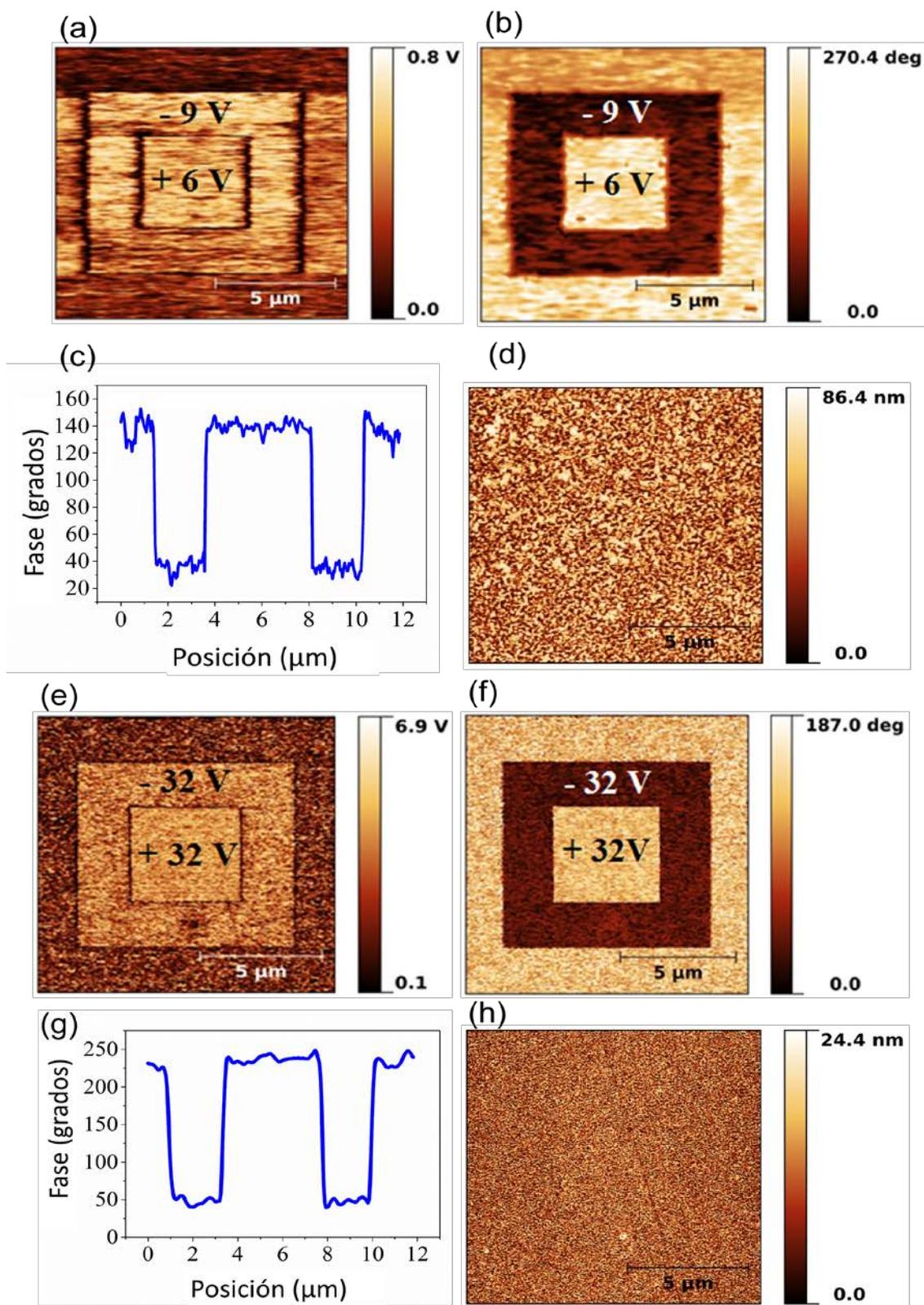


Figura 42. Caracterización por PFM de las películas de BFO sobre sustratos de LSMO/Si (muestra B50 y B140). Imágenes de amplitud y fase para la muestra B50 (a y b) y B140 (e y f). Perfil de fase que despliega conmutación de 180° en (c) para B50 y de 109° en (g) para B140. Topografía para las muestras (d) B50 y (h) B140. Voltaje aplicado de $1V_{pp}$.

Para obtener información cuantitativa de la estructura de dominios FE y sus propiedades electromecánicas, medidas locales de los ciclos de histéresis de polarización, mediante medidas de la fase en función del campo eléctrico, así como medidas locales de la deformación por medio de medidas de la amplitud del desplazamiento en función del campo eléctrico fueron realizadas. Estas mediciones se realizaron con una señal de voltaje *dc* triangular en los modos de campo encendido “ON” (Figura 43a y Figura 43d) y apagado “OFF” (Figura 43b y Figura 43e). Sin embargo, como en el modo de campo encendido los ciclos contienen información tanto de los efectos electromecánicos y electrostáticos inducidos por la fuerza capacitiva entre el cantiléver y la superficie de la muestra, entonces, sólo las respuestas del modo OFF serán empleadas en el análisis para minimizar los efectos mencionados (Hong et al., 2001; Hong, Shin, Woo, & No, 2002). La Figura 43b y Figura 43e muestran los ciclos de fase y de desplazamiento para las muestras B50 y B140, respectivamente.

Como puede ser apreciado en la Figura 43b, el ciclo de fase para B50 presenta forma cuadrada típica de paredes de dominio 180° como se observó antes, con un campo coercitivo de ~ 3.7 V (740 kV/cm), mientras que para la muestra B140 (Figura 43e) se observa un ciclo de fase inclinada con menor fuerza coercitiva de ~ 2.8 V (200 kV/cm) en correspondencia con las paredes de dominios de 109° observados. El valor del campo coercitivo de la muestra B50 es similar a los reportados en estudios de películas delgadas epitaxiales de BFO (Chu et al., 2006; Singamaneni et al., 2015). Por su parte, a partir de los ciclos de desplazamiento se calcularon los valores de la constante piezoeléctrica $d_{33} = 23$ pm/V para B50 y $d_{33} = 55$ pm/V para B140, los cuales están en correspondencia con los valores de d_{33} reportados para películas BFO epitaxiales en función del espesor crecidas sobre sustratos de STO (J. Wang et al., 2003).

Por último, para distinguir si los procesos de conmutación observados, ciclos de histéresis y las propiedades electromecánicas tienen su origen en la polarización espontánea, se utilizó el criterio de la relación de intensidades entre el primer y segundo armónico (Q. N. Chen, Ou, Ma, & Li, 2014; Harnagea, Pignolet, Alexe, & Hesse, 2006). Este criterio establece que para las muestras FE, cuando se encuentran bajo una excitación de *ac*, la amplitud de la respuesta al primer armónico (obtenido alrededor de la frecuencia de resonancia del sistema cantiléver-muestra, ω_0) es mayor que la amplitud de la respuesta al segundo armónico (obtenido en torno a $\omega_0/2$). Como puede verse en las Figura 43c y Figura 43f, la amplitud al primer armónico es notablemente mayor que la amplitud del segundo armónico para ambas muestras B50 y B140 demuestran la naturaleza ferroeléctrica de los fenómenos observados.

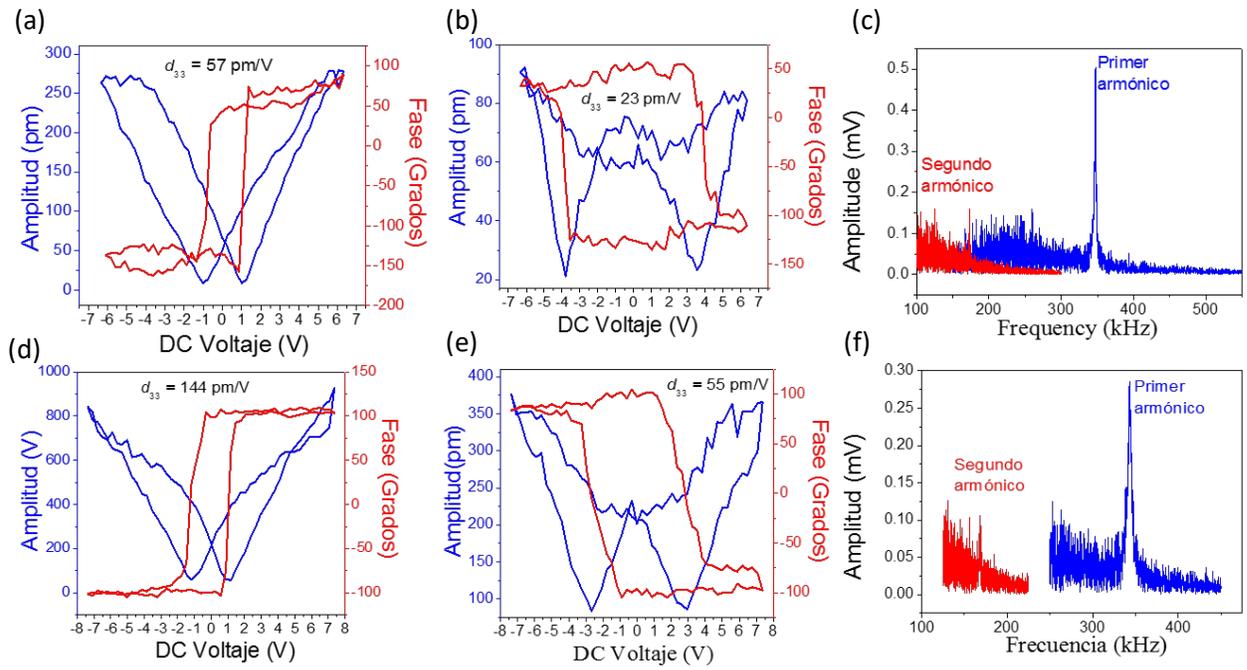


Figura 43. Medidas de ciclos de desplazamiento obtenidos en los modos de campo encendido “ON” y apagado “OFF” para B50 (a y b) y B140 (d y e). Comparación entre las intensidades del primer y segundo armónico para la muestra (c) B50 y (f) B140.

Capítulo 6. Conclusiones

- Se lograron crecer exitosamente películas delgadas de espesores nanométricos de los compuestos BiFeO_3 y $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ así como de heteroestructuras $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ sobre sustratos de SiO_2/Si empleando la técnica de erosión iónica *rf* con magnetron.
- Las películas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ crecieron altamente orientadas y nanoestructuradas, restringidas por los parámetros de orden local de la superficie de SiO_2 de las obleas de Si.
- Las películas de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ presentan un comportamiento superparamagnético a bajo campo magnético para espesores de 40 y 60 nm y el esperado comportamiento ferromagnético para 140 nm.
- Las películas de BiFeO_3 crecieron localmente epitaxiales y nanoestructuradas, heredando la orientación perpendicular al plano y la desorientación en el plano de la película $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.
- Las capas más gruesas de BFO (> 70 nm) muestran un comportamiento típico antiferromagnético.
- Las capas BiFeO_3 más delgadas muestran un novedoso comportamiento ferromagnético caracterizado por una configuración electrónica de espín inusual en la subred $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$, inducida por una fuerte hibridación como consecuencia del acoplamiento de las interacciones de superintercambio con la subred ferromagnética $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.
- Se propuso un modelo del origen del FM basado en un acoplamiento de superintercambio que surge en la interfaz entre la subred $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ del BiFeO_3 crecida forzosamente con la subred FM $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$.
- Todas las capas de BiFeO_3 muestran excelentes propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas, exhibiendo típicas estructuras de pared de dominios de 180° y 109° dependiendo del espesor de la película.
- Se encontró una novedosa coexistencia de una fase ferromagnética con un ordenamiento ferroeléctrico a TA para las películas de BiFeO_3 con espesores menores a los 50 nm.
- La coexistencia del ferromagnetismo y la ferroelectricidad, así como el fuerte acoplamiento de intercambio magnético entre capas en dicho sistema $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ pronostican sus posibles aplicaciones en nuevos dispositivos magnetoelectrónicos con la ventaja de usar la

técnica erosión iónica, una técnica común en la industria y la tecnología actual para el crecimiento de las películas.

Recomendaciones

- Realizar la caracterización eléctrica en función al campo magnético como la medida de la magnetoresistencia o de la respuesta en frecuencia, ambas en función de la temperatura.
- Desarrollar modelos teóricos que expliquen el ordenamiento ferromagnético y su coexistencia con la ferroelectricidad siguiendo las postulaciones de esta tesis.

Literatura citada

- Adamo, C., Méchin, L., Heeg, T., Katz, M., Mercone, S., Guillet, B., ... Schlom, D. G. (2015). Enhanced electrical and magnetic properties in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films deposited on CaTiO₃-buffered silicon substrates. *APL Materials*, 3(6), 62504. <http://doi.org/10.1063/1.4915486>
- Askeland, D. R. (1996). The Science and Engineering of Materials. *Materials Science and Engineering A*, 212, 186–187. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2008.04.012>
- Awazu, K., & Kawazoe, H. (2003). Strained Si-O-Si bonds in amorphous SiO₂ materials: A family member of active centers in radio, photo, and chemical responses. *Journal of Applied Physics*, 94(10), 6243–6262. <http://doi.org/10.1063/1.1618351>
- Banach, G., Tyer, R., & Temmerman, W. M. (2004). Study of half-metallicity in LSMO. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272–276(III), 1963–1964. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.1199>
- Bean, C. P., & Livingston, J. D. (1959). Superparamagnetism. *Journal of Applied Physics*, 30(4), S120. <http://doi.org/10.1063/1.2185850>
- Berndt, L. M., Balbarin, V., & Suzuki, Y. (2000). Magnetic anisotropy and strain states of (001) and (110) colossal magnetoresistance thin films. *Applied Physics Letters*, 77(18), 2903. <http://doi.org/10.1063/1.1321733>
- Bersuker, I. B. (2012). Pseudo Jahn-Teller Origin of Perovskite Multiferroics, Magnetic-Ferroelectric Crossover, and Magnetoelectric Effects: The $d_0 - d_{10}$ Problem. *Physical Review Letters*, 108(13), 137202. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.137202>
- Bibes, M. (2012). Nanoferronics is a winning combination. *Nature Publishing Group*, 11(5), 354–357. <http://doi.org/10.1038/nmat3318>
- Bibes, M., Villegas, J. E., & Barthélémy, A. (2011). Advances in Physics Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics. *Advances in Physics*, 60(1), 5–84. <http://doi.org/10.1080/00018732.2010.534865>
- Boschker, H., Huijben, M., Vailionis, a, Verbeeck, J., van Aert, S., Luysberg, M., ... Others. (2011). Optimized fabrication of high quality La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films considering all essential characteristics. *Arxiv Preprint arXiv:1103.2267*, 1–18. <http://doi.org/10.1088/0022-3727/44/20/205001>
- Brock, C. P. (n.d.). electronic archive document Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃.
- Chawla, K. K. (2012). *Composite Materials*. New York, NY: Springer New York. <http://doi.org/10.1007/978-0-387-74365-3>
- Chen, A., Bi, Z., Hazariwala, H., Zhang, X., Su, Q., Chen, L., ... Wang, H. (2011). Microstructure, magnetic, and low-field magnetotransport properties of self-assembled (La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃)_{0.5}:(CeO₂)_{0.5} vertically aligned nanocomposite thin films. *Nanotechnology*, 22(315712), 1–6. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/22/31/315712>
- Chen, A., Bi, Z., Jia, Q., Macmanus-driscoll, J. L., & Wang, H. (2013). Microstructure, vertical strain control and tunable functionalities in self-assembled, vertically aligned nanocomposite thin films. *Acta Materialia*, 61(8), 2783–2792. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.072>
- Chen, L., Cheng, Z., Xu, W., Meng, X., Yuan, G., Liu, J., & Liu, Z. (2016). Electrical and mechanical switching of ferroelectric polarization in the 70 nm BiFeO₃ film. *Scientific Reports*, 6, 19092.

<http://doi.org/10.1038/srep19092>

- Chen, Q. N., Ou, Y., Ma, F., & Li, J. (2014). Mechanisms of electromechanical coupling in strain based scanning probe microscopy. *Applied Physics Letters*, *104*(24), 242907. <http://doi.org/10.1063/1.4884422>
- Choi, S. G., Sivasankar Reddy, A., Park, H.-H., Yang, W. S., Ryu, H., & Yu, B.-G. (2009). Low temperature grown polycrystalline La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films on amorphous SiO₂ substrates by rf magnetron sputtering. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *27*(4), 595. <http://doi.org/10.1116/1.3125265>
- Chu, Y.-H., Zhan, Q., Martin, L. W., Cruz, M. P., Yang, P.-L., Pabst, G. W., ... Ramesh, R. (2006). Nanoscale Domain Control in Multiferroic BiFeO₃ Thin Films. *Advanced Materials*, *18*(17), 2307–2311. <http://doi.org/10.1002/adma.200601098>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The iron oxides: structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. In *Wiley-Vch* (p. ISBN: 3-527-30274-3). <http://doi.org/10.1002/3527602097>
- Cui, B., Song, C., Mao, H., Yan, Y., Li, F., Gao, S., ... Pan, F. (2016). Manipulation of Electric Field Effect by Orbital Switch. *Advanced Functional Materials*, *26*(5), 753–759. <http://doi.org/10.1002/adfm.201504036>
- Du, Y. S., Wang, B., Li, T., Yu, D. B., & Yan, H. (2006). Effects of annealing procedures on the structural and magnetic properties of epitaxial La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *297*(2), 88–92. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.02.062>
- Duan, Z. F., Wei, J. N., Cui, Y., & Zhao, G. Y. (2015). Preparation of LSMO/PLZT Composite Film by Sol-Gel Technique and its Ferroelectric and Ferromagnetic Properties. *Materials Science Forum*, *815*, 166–170. <http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.815.166>
- Ederer, C., & Spaldin, N. A. (2005). Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Phys. Rev. B*, *71*, 60401. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.060401>
- Eerenstein, W., Mathur, N. D., & Scott, J. F. (2006). Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, *442*(7104), 759–765. <http://doi.org/10.1038/nature05023>
- Fan, Y., Smith, K. J., Lüpke, G., Hanbicki, A. T., Goswami, R., Li, C. H., ... Jonker, B. T. (2013). Exchange bias of the interface spin system at the Fe/MgO interface. *Nature Nanotechnology*, *8*(6), 438–444. <http://doi.org/10.1038/nnano.2013.94>
- Fujishiro, H., Fukase, T., & Ikebe, M. (1998). Charge Ordering and Sound Velocity Anomaly in La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x > 0.5). *Journal of the Physical Society of Japan*, *67*(8), 2582–2585. <http://doi.org/10.1143/JPSJ.67.2582>
- Fullerton, E. E., Jiang, J. ., & Bader, S. . (1999). Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *200*(1), 392–404. [http://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00376-5](http://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00376-5)
- Garcia, V., Bibes, M., & Barthélémy, A. (2015). Artificial multiferroic heterostructures for an electric control of magnetic properties. *Comptes Rendus Physique*. <http://doi.org/10.1016/j.crhy.2015.01.007>
- Gaunkar, N. P., Kypris, O., Nlebedim, I. C., & Jiles, D. C. (2014). Analysis of Barkhausen Noise Emissions and Magnetic Hysteresis in Multi-Phase Magnetic Materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, *50*(11), 1–4. <http://doi.org/10.1109/TMAG.2014.2335204>
- Goodenough, J. B. (1955). Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La , M (

- Il)] Mn O 3. *Physical Review*, 100(2), 564–573. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.100.564>
- Goyal, A., Rajeswari, M., Shreekala, R., Lofland, S. E., Bhagat, S. M., Boettcher, T., ... Venkatesan, T. (1997). Material characteristics of perovskite manganese oxide thin films for bolometric applications. *Applied Physics Letters*, 71(17), 2535. <http://doi.org/10.1063/1.120427>
- Gu, J. Y., Kwon, C., Robson, M. C., Trajanovic, Z., Ghosh, K., Sharma, R. P., ... Noh, T. W. (1997). Growth and properties of c-axis textured La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} films on SiO₂/Si substrates with a Bi₄Ti₃O₁₂ template layer. *Applied Physics Letters*, 70(13), 1763. <http://doi.org/10.1063/1.118649>
- Haghiri-Gosnet, a. M., Wolfman, J., Mercey, B., Simon, C., Lecoeur, P., Korzenski, M., ... Baldinozzi, G. (2000). Microstructure and magnetic properties of strained La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films. *Journal of Applied Physics*, 88(7), 4257. <http://doi.org/10.1063/1.1309040>
- Harnagea, C., Pignolet, A., Alexe, M., & Hesse, D. (2006). Higher-order electromechanical response of thin films by contact resonance piezoresponse force microscopy. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 53(12), 2309–2322. <http://doi.org/10.1109/TUFFC.2006.179>
- Hibble, S. J., Cooper, S. P., Hannon, A. C., Fawcett, I. D., & Greenblatt, M. (1999). Local distortions in the colossal magnetoresistive manganates La_{0.70}Ca_{0.30} MnO₃, La_{0.80}Ca_{0.20}MnO₃ and La_{0.70}Sr_{0.30}MnO₃ revealed by total neutron diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(47), 9221. <http://doi.org/10.1088/0953-8984/11/47/308>
- Hong, S., Shin, H., Woo, J., & No, K. (2002). Effect of cantilever–sample interaction on piezoelectric force microscopy. *Applied Physics Letters*, 80(8), 1453. <http://doi.org/10.1063/1.1454219>
- Hong, S., Woo, J., Shin, H., Jeon, J. U., Pak, Y. E., Colla, E. L., ... No, K. (2001). Principle of ferroelectric domain imaging using atomic force microscope. *Journal of Applied Physics*, 89(2), 1377–1386. <http://doi.org/10.1063/1.1331654>
- Hsieh, C. T., & Lue, J. T. (2003). Anisotropy-induced quantum superparamagnet state in cobalt-ferrite nanoparticles at low temperatures. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 316(5), 329–335. <http://doi.org/10.1016/j.physleta.2003.08.004>
- Hu, J.-M., Nan, T., Sun, N. X., & Chen, L.-Q. (2015). Multiferroic magnetoelectric nanostructures for novel device applications. *MRS Bulletin*, 40(9), 728–735. <http://doi.org/10.1557/mrs.2015.195>
- Huijben, M., Yu, P., Martin, L. W., Molegraaf, H. J. A., Chu, Y.-H., Holcomb, M. B., ... Ramesh, R. (2013). Ultrathin Limit of Exchange Bias Coupling at Oxide Multiferroic/Ferromagnetic Interfaces. *Advanced Materials*, 25(34), 4739–4745. <http://doi.org/10.1002/adma.201300940>
- Hunter, D., Dadson, J. B., Zhang, K., Lasley, B., Lord, K., Williams, T. M., ... Sellmyer, D. J. (2006). Self-assembled nanocrystalline epitaxial manganite films on SrTiO₃/Si heterostructures. *Journal of Applied Physics*, 99(8), 08Q307. <http://doi.org/10.1063/1.2162088>
- Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. a, Ramesh, R., & Chen, L. H. (1994). Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*, 264(5157), 413–415. <http://doi.org/10.1126/science.264.5157.413>
- Jin, Y., Lu, X., Zhang, J., Kan, Y., Bo, H., Huang, F., ... Huang, F. Z. (2015). Studying the Polarization Switching in Polycrystalline BiFeO₃ Films by 2D Piezoresponse Force Microscopy. *Scientific Reports*, 5, 12237. <http://doi.org/10.1038/srep12237>
- Jonker, G. H., & Van Santen, J. H. (1950). Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16(3), 337–349. [http://doi.org/10.1016/0031-8914\(50\)90033-4](http://doi.org/10.1016/0031-8914(50)90033-4)

- Kelly, P. J., & Arnell, R. D. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3), 159–172. [http://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](http://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- Khalilov, U., Neyts, E. C., Pourtois, G., & Van Duin, A. C. T. (2011). Can we control the thickness of ultrathin silica layers by hyperthermal silicon oxidation at room temperature? *Journal of Physical Chemistry C*, 115(50), 24839–24848. <http://doi.org/10.1021/jp2082566>
- Kittel, C. (2010). *Introduction to Solid State Physics. Solid-State Physics (Fourth Extensively Updated and Enlarged Edition): An Introduction to Principles of Materials Science*. <http://doi.org/10.1007/978-3-540-93804-0>
- KiyanagiRyoji, YamazakiTadashi, SakamotoYuma, KimuraHiroyuki, NodaYukio, OhyamaKenji, ... KamiyamaTakashi. (2012). Structural and Magnetic Phase Determination of (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ Solid Solution. <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.81.024603>.
- Knobel, M., Nunes, W. C., Socolovsky, L. M., De Biasi, E., Vargas, J. M., & Denardin, J. C. (2008). Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), 2836–2857. <http://doi.org/10.1166/jnn.2008.017>
- Krivoruchko, V. N., Marchenko, A. I., & Prokhorov, A. A. (2007). Superparamagnetic resonance of single-domain nanoparticles of LaSrMnO₃. *Low Temperature Physics*, 33(5), 433–438. <http://doi.org/10.1063/1.2737553>
- Kubel, F., Schmid, H., & IUCr. (1990). Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 46(6), 698–702. <http://doi.org/10.1107/S0108768190006887>
- Kumar, V., Gaur, A., Choudhary, R. J., & Gupta, M. (2016). Surface and grain boundary interdiffusion in nanometer-scale LSMO/BFO bilayer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 405, 72–77. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.12.041>
- Lahmar, A., Zhao, K., Habouti, S., Dietze, M., Solterbeck, C. H., & Es-Souni, M. (2011). Off-stoichiometry effects on BiFeO₃ thin films. *Solid State Ionics*, 202(1), 1–5. <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.03.017>
- Leite, D. M. G., Pereira, A. L. J., Da Silva, L. F., Dias, J. H., & Silva, D. (2006). Nanocrystalline GaN and GaN:H Films Grown by RF-Magnetron Sputtering. *Brazilian Journal of Physics*, 36(3B).
- Li, N., Liu, M., Zhou, Z., Sun, N. X., Murthy, D. V. B., Srinivasan, G., ... Gupta, A. (2011). Electrostatic tuning of ferromagnetic resonance and magnetoelectric interactions in ferrite-piezoelectric heterostructures grown by chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 99(19). <http://doi.org/10.1063/1.3658900>
- Liu, Y., Du, Y., Zhang, M., Yan, H., & Wang, Y. (2007). Effect of internal strain on magnetic properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films. *Vacuum*. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X06003265>
- Lu, C., Hu, W., Tian, Y., & Wu, T. (2015). Multiferroic oxide thin films and heterostructures. *Applied Physics Reviews*, 2(2), 21304. <http://doi.org/10.1063/1.4921545>
- Ma, J., Hu, J., Li, Z., & Nan, C.-W. (2011). Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films. *Advanced Materials*, 23(9), 1062–1087. <http://doi.org/10.1002/adma.201003636>
- Martin, L. W., Chu, Y.-H., & Ramesh, R. (n.d.). Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. *Materials Science & Engineering R*, 68, 89–133. <http://doi.org/10.1016/j.mser.2010.03.001>

- Martin, L. W., Chu, Y.-H., & Ramesh, R. (2010). Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 68(4–6), 89–133. <http://doi.org/10.1016/j.mser.2010.03.001>
- Martin, L. W., Crane, S. P., Chu, Y.-H., Holcomb, M. B., Gajek, M., Huijben, M., ... Ramesh, R. (2008). Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43), 434220. <http://doi.org/10.1088/0953-8984/20/43/434220>
- Meiklejohn, W. H., & Bean, C. P. (1956). New Magnetic Anisotropy. *Physical Review*, 102(5), 1413–1414. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1413>
- Melrose, J., Perroy, R., & Careas, S. (2015). INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS. In *Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015* (Second Edi, Vol. 1, pp. 359–363). Wiley. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Mira, J., Rivas, J., Rivadulla, F., Vázquez-Vázquez, C., & López-Quintela, M. A. (1999). Change from first- to second-order magnetic phase transition in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca,Sr})_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskites. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 60(5), 2998–3001. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.2998>
- Moreau, J. M., Michel, C., Gerson, R., & James, W. J. (1971). Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6), 1315–1320. [http://doi.org/10.1016/S0022-3697\(71\)80189-0](http://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80189-0)
- Nan, C. W., Bichurin, M. I., Dong, S., Viehland, D., & Srinivasan, G. (2008). Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*, 103(3), 1–35. <http://doi.org/10.1063/1.2836410>
- Nori, R., Kale, S. N., Ganguly, U., Ravi Chandra Raju, N., Sutar, D. S., Pinto, R., & Ramgopal Rao, V. (2014). Morphology and Curie temperature engineering in crystalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films on Si by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 115(3), 33518. <http://doi.org/10.1063/1.4862909>
- Oh, U. C., & Je, J. H. (1993). Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films. *Journal of Applied Physics*, 74(3), 1692. <http://doi.org/10.1063/1.355297>
- Ostos, C., Raymond, O., Suarez-Almodovar, N., Bueno-Baqués, D., Mestres, L., & Siqueiros, J. M. (2011). Highly textured Sr, Nb co-doped BiFeO_3 thin films grown on SrRuO_3/Si substrates by rf- sputtering. *Journal of Applied Physics*, 110(2). <http://doi.org/10.1063/1.3610428>
- Ott, F., Viret, M., Borges, R., Lyonnet, R., Jacquet, E., Fermon, C., & Contour, J.-P. (2000). Interface magnetism of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films studied by neutron reflectometry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 211(1–3), 200–205. [http://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00734-9](http://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00734-9)
- Pignard, S., Yu-Zhang, K., Leprince-Wang, Y., Han, K., Vincent, H., & Sénateur, J. P. (2001). Correlation between magnetoresistive properties and growth morphology of $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ thin films deposited on SrTiO_3 , LaAlO_3 and MgO . *Thin Solid Films*, 391(1), 21–27. [http://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00970-1](http://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00970-1)
- Prieto-Ruiz, J. P., Romero, F. M., Prima-Garcí, H., & Coronado, E. (2015). Exchange coupling in an electrodeposited magnetic bilayer of Prussian blue analogues. *J. Mater. Chem. C*, 3(3), 11122–11128. <http://doi.org/10.1039/c5tc01926e>
- Putz H, B. K. (n.d.). Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact. Kreuzherrenstr. Germany: Bonn. Retrieved from <http://www.crystalimpact.com/diamond>
- Raghunathan, A., Melikhov, Y., Snyder, J. E., & Jiles, D. C. (2012). Modeling of two-phase magnetic

- materials based on Jiles–Atherton theory of hysteresis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(1), 20–22. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.017>
- Rao, C., & Raveau, B. (1998). Colossal magnetoresistance, charge ordering and related properties of manganese oxides. Retrieved from [https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=3-uUHibgEScC&oi=fnd&pg=PR5&dq=C.N.R.+Rao+and+B.+Raveau,+Colossal+Magnetoresistance,+Oxid es+\(world+Scientific,+Singapore,+1998\)&ots=_0knphxUHI&sig=MLBZjjxtDlbzLsCf7S0SnB772z0](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=3-uUHibgEScC&oi=fnd&pg=PR5&dq=C.N.R.+Rao+and+B.+Raveau,+Colossal+Magnetoresistance,+Oxid es+(world+Scientific,+Singapore,+1998)&ots=_0knphxUHI&sig=MLBZjjxtDlbzLsCf7S0SnB772z0)
- Rao, S. S., Prater, J. T., Wu, F., Shelton, C. T., Maria, J.-P., & Narayan, J. (2013). Interface magnetism in epitaxial BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructures integrated on Si(100). *Nano Letters*, 13(12), 5814–21. <http://doi.org/10.1021/nl4023435>
- Rhensius, J., Vaz, C. a. F., Bisig, a., Schweitzer, S., Heidler, J., Körner, H. S., ... Kläui, M. (2011). Control of spin configuration in half-metallic La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nano-structures. *Applied Physics Letters*, 99(2011), 62508. <http://doi.org/10.1063/1.3623480>
- Rostamnejadi, A., Salamati, H., Kameli, P., & Ahmadvand, H. (2009). Superparamagnetic behavior of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ nanoparticles prepared via sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(19), 3126–3131. <http://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.035>
- Sahu, D. R. (2010). Lateral parameter variations on the properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films prepared on Si (1 0 0) substrates by dc magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 503, 163–169. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.225>
- Salje, E. K. H. (2012). Ferroelastic Materials. *Annual Review of Materials Research*, 42(1), 265–283. <http://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155022>
- Singamaneni, S. R., Fan, W., Prater, J. T., & Narayan, J. (2014). Magnetic properties of BaTiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films integrated on Si(100). *Journal of Applied Physics*, 116(22), 224104. <http://doi.org/10.1063/1.4903322>
- Singamaneni, S. R., Prater, J. T., Nori, S., Kumar, D., Lee, B., Misra, V., & Narayan, J. (2015). Ferroelectric and magnetic properties of multiferroic BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructures integrated with Si (100). *Journal of Applied Physics*, 117(17), 17D908. <http://doi.org/10.1063/1.4913811>
- Singh, S., Haraldsen, J. T., Xiong, J., Choi, E. M., Lu, P., Yi, D., ... Jia, Q. X. (2014). Induced Magnetization in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ / BiFeO₃ Superlattices. *Physical Review Letters*, 113(4), 47204. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.047204>
- Srinivasan, G., Priya, S., & Sun, N. X. (2015). *Composite Magnetoelectrics - Materials, Structures and Applications*.
- Stephen T. Thornton, A. R. (2012). *Modern Physics for Scientists and Engineers - Stephen T. Thornton, Andrew Rex - Google Libros*. (Cengage Learning, Ed.). Retrieved from https://books.google.com.mx/books?id=pWAKAAAAQBAJ&dq=FERROMAGNETIC,+FERRIMAGNETIC +ORDER&hl=es&source=gbs_navlinks_s
- Stöhr, J., & Siegmann, H. C. (2006). *Magnetism: From fundamentals to nanoscale dynamics. Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics* (Vol. 152). <http://doi.org/10.1007/978-3-540-30283-4>
- Suzuki, Y., Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., Siegrist, T., van Dover, R. B., Asamitsu, A., & Tokura, Y. (1998a). Magnetic anisotropy of doped manganite thin films and crystals. *Journal of Applied Physics*, 83(11), 7064. <http://doi.org/10.1063/1.367570>
- Suzuki, Y., Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., Siegrist, T., van Dover, R. B., Asamitsu, A., & Tokura, Y. (1998b). Magnetic anisotropy of doped manganite thin films and crystals. *Journal of Applied Physics*, 83(11),

7064. <http://doi.org/10.1063/1.367570>
- Suzuki, Y., Hwang, H. Y., Cheong, S.-W., & van Dover, R. B. (1997). The role of strain in magnetic anisotropy of manganite thin films. *Applied Physics Letters*, *71*(1), 140. <http://doi.org/10.1063/1.119454>
- Takamura, Y. (2013). Characterization of Antiferromagnetic/Ferromagnetic Perovskite Oxide Superlattices (pp. 119–147). Springer Berlin Heidelberg. http://doi.org/10.1007/978-3-642-34958-4_5
- Teague, J. R., Gerson, R., & James, W. J. (1970). Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃. *Solid State Communications*, *8*(13), 1073–1074. [http://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90262-0](http://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90262-0)
- Tilley, R. J. D. (2004). *Understanding Solids* (p. 363–385.). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <http://doi.org/10.1002/0470020849>
- Trtík, V., Ferrater, C., Sánchez, F., Varela, M., Fontcuberta, J., Bibes, M., & Martínez, B. (2000). X-ray diffraction study of lattice engineered manganite magnetoresistive films. *Journal of Crystal Growth*, *209*(4), 842–849. [http://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00531-X](http://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00531-X)
- Tsybmal, E. Y., Gruverman, a., Garcia, V., Bibes, M., & Barthélémy, a. (2012). Ferroelectric and multiferroic tunnel junctions. *MRS Bulletin*, *37*(February), 138–143. <http://doi.org/10.1557/mrs.2011.358>
- Uchino, K. (2010). *Ferroelectric devices*. CRC Press.
- Urushibara, A., Moritomo, Y., Arima, T., Asamitsu, A., Kido, G., & Tokura, Y. (1995). Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Physical Review B*, *51*(20), 14103–14109. <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.14103>
- Vafaei, M., Finizio, S., Deniz, H., Hesse, D., Zabel, H., Jakob, G., & Kläui, M. (2016). The effect of interface roughness on exchange bias in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ - BiFeO_3 heterostructures. <http://doi.org/10.1063/1.4941795>
- Vaz, C. A. F., Hoffman, J., Ahn, C. H., & Ramesh, R. (2010). Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures. *Advanced Materials*, *22*(26–27), 2900–2918. <http://doi.org/10.1002/adma.200904326>
- Vaz, C. A. F., Hoffman, J., Segal, Y., Reiner, J. W., Grober, R. D., Zhang, Z., ... Walker, F. J. (2010). Origin of the Magnetoelectric Coupling Effect in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 / \text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Multiferroic Heterostructures. *Physical Review Letters*, *104*(12), 127202. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.127202>
- Wang, J., Neaton, J. B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S. B., Liu, B., ... Ramesh, R. (2003). Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures, *299*(March).
- Wang, L., Wang, Z., Jin, K., Li, J., Yang, H., Wang, C., ... Yang, G. (2013). Effect of the thickness of BiFeO_3 layers on the magnetic and electric properties of $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ heterostructures. *Applied Physics Letters*, *102*(24), 242902. <http://doi.org/10.1063/1.4811439>
- Wang, L., Wang, Z., Jin, K., Li, J., Yang, H., Wang, C., ... Yang, G. (2016). Effect of the thickness of BiFeO_3 layers on the magnetic and electric, *242902*(2013), 1–6. <http://doi.org/10.1063/1.4811439>
- Waser, R. (2012). *Nanoelectronics and information technology : advanced electronic materials and novel devices*. Wiley-VCH.
- Wu, H., Mryasov, O. N., Abid, M., Radican, K., & Shvets, I. V. (2013). Magnetization States of All-Oxide Spin Valves Controlled by Charge-orbital Ordering of Coupled Ferromagnets, 1–7. <http://doi.org/10.1038/srep01830>

- Wu, H.-C., Mryasov, O. N., Abid, M., Radican, K., Shvets, I. V., Baek, S. H., ... Perdew, J. P. (2013). Magnetization States of All-Oxide Spin Valves Controlled by Charge-orbital Ordering of Coupled Ferromagnets. *Scientific Reports*, 3, 309. <http://doi.org/10.1038/srep01830>
- Wu, S. M., Cybart, S. A., Yi, D., Parker, J. M., Ramesh, R., & Dynes, R. C. (2013). Full Electric Control of Exchange Bias, *67202*(February), 1–5. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.067202>
- Wu, S. M., Cybart, S., Yu, P., Rossell, M. D., Zhang, J. X., Ramesh, R., & Dynes, R. C. (2010). Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device. *Nature Materials*, 9(9), 756–761. <http://doi.org/10.1038/nmat2803>
- Wuttig, M., & Liu, X. (2004). Correlation Between Magnetism, Structure and Growth for Ultrathin Fe Films on Cu(100) (pp. 209–278). Springer Berlin Heidelberg. http://doi.org/10.1007/978-3-540-48673-2_6
- Xiao, C., Zhang, J., Xu, J., Tong, W., Cao, B., Li, K., ... Xie, Y. (2012). Quantum tunneling of magnetization in ultrasmall half-metallic V3O4 quantum dots: displaying quantum superparamagnetic state. *Scientific Reports*, 2, 755. <http://doi.org/10.1038/srep00755>
- Xu, G., Hiraka, H., Shirane, G., Li, J., Wang, J., & Viehland, D. (2005). Low symmetry phase in (001) BiFeO₃ epitaxial constrained thin films. *Applied Physics Letters*, 86(18), 1–3. <http://doi.org/10.1063/1.1924891>
- Yan, C., Huang, Y., Wang, Z., Zhu, T., & Liao, C. (2000). Microstructure and transport properties of sol-gel fabricated La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanocrystalline films on Si (100) substrates. *Thin Solid Films*. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609000008567>
- Yosida, K. (1957). Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review*, 106(5), 893–898. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.106.893>
- Yu, P., Chu, Y.-H., & Ramesh, R. (2012). Oxide interfaces: pathways to novel phenomena. *Materials Today*, 15(7), 320–327. [http://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70137-2](http://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70137-2)
- Yu, P., Lee, J. S., Okamoto, S., Rossell, M. D., Huijben, M., Yang, C. H., ... Ramesh, R. (2010). Interface ferromagnetism and orbital reconstruction in BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ heterostructures. *Physical Review Letters*, 105(2), 1–5. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.027201>
- Zavaliche, F., Yang, S. Y., Zhao, T., Chu, Y. H., Cruz, M. P., Eom, C. B., & Ramesh, R. (2006). Multiferroic BiFeO₃ films: domain structure and polarization dynamics. *Phase Transitions*, 79(12), 991–1017. <http://doi.org/10.1080/01411590601067144>
- Zavaliche, F., Yang, S. Y., Zhao, T., Chu, Y. H., Cruz, M. P., Eom, C. B., & Ramesh, R. (2007). Multiferroic BiFeO₃ films: domain structure and polarization dynamics. <http://dx.doi.org/10.1080/01411590601067144>.
- Zener, C. (1951). Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Physical Review*, 82(3), 403–405. <http://doi.org/10.1103/PhysRev.82.403>
- Zhang, S. T., Lu, M. H., Wu, D., Chen, Y. F., & Ming, N. B. (2005). Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure. *Applied Physics Letters*, 87(26), 1–3. <http://doi.org/10.1063/1.2147719>
- Zheng, W., Kumar, P., Washington, A., Wang, Z., Dalal, N. S., Strouse, G. F., & Singh, K. (2012). Quantum phase transition from superparamagnetic to quantum superparamagnetic state in ultrasmall Cd(1-x)Cr(II)(x)Se quantum dots? *Journal of the American Chemical Society*, 134(4), 2172–9. <http://doi.org/10.1021/ja2088426>

Anexos

Artículos

Room temperature ferromagnetism and ferroelectricity in strained multiferroic BiFeO₃ thin films on La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SiO₂/Si substrates

M. C. Ramírez-Camacho, C. F. Sánchez-Valdés, J. J. Gervacio Arciniega, R. Font, C. Ostos, D. Bueno-Baques, M. Curiel, J. L. Sánchez Llamazares, J. M. Siqueiros, and O. Raymond-Herrera. Acta Materialia (Aceptado)

Presentaciones en congresos

1. Room Temperature Ferromagnetism and Ferroelectricity in Multiferroic BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Thin Films Interfaces.

M. C. Ramírez-Camacho, C. F. Sánchez-Valdés, D. Bueno-Baques, R. Font, C. Ostos, J. J. Gervacio, J. L. Sánchez Llamazares, M. Curiel, J. M. Siqueiros, y O. Raymond-Herrera. XXV international material research congress. August 14-19, 2016. Cancun, Mexico.

2. High Coercitivity Superparamagnetic La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Thin Films.

M. C. Ramírez-Camacho, C. F. Sánchez-Valdés, D. Bueno-Baques, R. Font, C. Ostos, J. J. Gervacio, J. L. Sánchez Llamazares, M. Curiel, J. M. Siqueiros, y O. Raymond-Herrera. XXV international material research congress. August 14-19, 2016. Cancun, Mexico.

3. Propiedades estructurales y magnéticas de bicapas de BFO/LSMO obtenidas por erosión iónica.

M. C. Ramírez-Camacho, C. F. Sánchez-Valdés, D. Bueno-Baques, R. Font, C. Ostos, J. J. Gervacio, J. L. Sánchez Llamazares, M. Curiel, J. M. Siqueiros, y O. Raymond-Herrera. 1 er. Simposio en Nanociencias y Nanomateriales. 15-19 junio, 2015. Ensenada, B.C. México.

4. Magnetic Tunneling Effect in BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Interfaces.

M. C. Ramírez-Camacho, O. Raymond, D. Bueno-Baques, R. Font, J. M. Siqueiros, C. Ostos, M. Curiel. XXIII international material research congress. August 17-21. Cancun, Mexico.