

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

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



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Propiedades físicas de la heteroestructura ((Bi_{1-x}La_{0.10}GdxFeO₃/Si (100) depositada por erosión iónica en
radio frecuencia con magnetron**

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

Presenta:

María de la Luz Mercado Ramírez

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
María de la Luz Mercado Ramírez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones
Codirector de tesis

Dr. Subhash Sharma
Codirector de tesis

Dra. Ma. de la Paz Cruz Jáuregui

Dra. Alma Georgina Navarrete Alcalá



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **María de la Luz Mercado Ramírez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Propiedades físicas de la heteroestructura ((Bi_{1-x}La_{0.10}Gd_xFeO₃/Si (100) depositada por erosión iónica en radio frecuencia con magnetron

Resumen aprobado por:

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones

Codirector de tesis

Dr. Subhash Sharma

Codirector de tesis

En los últimos años los materiales multiferroicos han tenido gran impacto tecnológico en dispositivos de nueva generación basados en la coexistencia de ordenamientos ferroicos, esto es, ferroeléctrico, magnético y/o elástico. En este trabajo se presentan los resultados de los estudios sobre el ferrato de bismuto impurificado con La y Gd en bulto y en películas delgadas depositadas sobre sustratos de Si(100) por medio de la técnica de erosión iónica asistida con magnetron en radiofrecuencia. Se presentan, además, los estudios realizados sobre la heteroestructura Si/SiO₂SRO/BLGFO/ITO, donde SRO es rutenato de estroncio (SrRuO₃), BLGFO es ferrato de bismuto impurificado con lantano y gadolinio (Bi_{1-x}La_xGd_xFeO₃) e ITO es óxido de estaño e indio (SnO₂:In). En el caso de películas delgadas, se optimizaron las condiciones de depósito: tiempo de depósito, temperatura, separación sustrato-blanco y potencia de RF. La caracterización de sus propiedades físicas se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos X para determinar su estructura cristalina y la presencia de diferentes fases; microscopía electrónica de barrido para determinar su microestructura y composición, microscopía de fuerza atómica para determinar su topografía superficial; análisis de la permitividad dieléctrica para investigar los mecanismos de conducción; elipsometría espectroscópica para caracterizar la respuesta óptica y un sistema de caracterización ferroeléctrica para determinar la respuesta ferroeléctrica. En función de los resultados de la caracterización, se sugieren posibles aplicaciones tecnológicas de estas heteroestructuras, por ejemplo, como elementos activos de dispositivos fotovoltaicos.

Palabras clave: películas delgadas, BiFeO₃, erosión iónica

Abstract of the thesis presented by **María de la Luz Mercado Ramírez** as a partial requirement to obtain the Master of science degree in Nanoscience.

Physical properties of the heterostructure ((Bi_{1-x}La_{0.10}Gd_xFeO₃/Si (100) deposited by magnetron radiofrequency sputtering

Abstract approved by:

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones
Thesis codirector

Dr. Subhash Sharma
Thesis codirector

In recent years, multiferroic materials have had a great technological impact on new generation devices based on the coexistence of ferroic orderings: ferroelectric, magnetic and/or elastic. This work presents the results of the studies of bismuth ferrate doped with La and Gd in bulk and in thin films deposited on Si(100) substrates by means of the radiofrequency magnetron-assisted ion sputtering technique. In addition, the studies carried out on the Si/SiO₂SRO/BLGFO/ITO heterostructure are presented, where SRO stands for strontium ruthenate (SrRuO₃), BLGFO is bismuth ferrate impurified with lanthanum and gadolinium (Bi_{1-x}La_xGd_xFeO₃) and ITO is a indium tin oxide (SnO₂:In). In the case of thin films, deposition conditions such as time, temperature, substrate-target separation, and RF power were optimized. The characterization of its physical properties was carried out using the X-ray diffraction technique to determine its crystalline structure and the presence of different phases; scanning electron microscopy to determine its microstructure and composition, atomic force microscopy to determine its surface topography; dielectric permittivity analysis to investigate conduction mechanisms; spectroscopic Ellipsometry to characterize the optical response and a ferroelectric characterization system to determine the ferroelectric response. Based on the results of the characterization, possible technological applications of these heterostructures are suggested, for example, as active elements of photovoltaic devices.

Keywords: Thin films, BiFeO₃, RF-magnetron sputtering

Dedicatoria

A mi familia y amigos

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnologías (CNYN) de la Universidad Autónoma de México (UNAM) por permitirme desarrollarme profesionalmente en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme una beca para mis estudios de maestría durante el periodo 2020 a 2022.

A DGAPA/PAPIIT/UNAM, proyecto No.IN104320, del cual, se obtuvieron los recursos para la realización de la presente tesis.

A mis tutores. Al Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones por su paciencia y enseñanza. Le doy gracias por apoyarme en todos los experimentos que se realizaron y todas las aclaraciones que me realizó durante el proceso. Y Al Dr. Subhash Sharma por tenerme paciencia y capacitarme tanto en las técnicas de preparación como el uso de los equipos.

A la Dra. Ma. de la Paz Jáuregui por brindarme buen consejo y orientarme en cómo realizar el trabajo experimental.

A la Dra. Alma Georgina Navarrete por su amabilidad, disponibilidad, paciencia y todas sus atenciones.

A mi madre por su apoyo, entusiasmo y constancia.

A mi familia por estar siempre al pendiente en brindarme todo tipo de ayuda.

A mis amigos Zaira Hernández Simón, Diana Elizabeth Vázquez Valerdi, Duilio Valdespino Padilla, Eduardo Flores Cuevas y Jonathan Saviñon de los Santos por su constante ayuda y consejos, pero sobre todo por brindarme confianza y su amistad.

A los técnicos: M.C. Raúl Campos, al Dr. Rosario Isidro Yocupicio, la Dra. Noemi Abundiz Cisneros, la M. C. Martha Eloisa Aparicio Ceja y al Dr. Eduardo A. Murillo Bracamontes, ya que sin ellos la presente tesis no sería posible.

Tabla de contenido

Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria.....	
.....iv	
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	x
Lista de tablas.....	
xiii	
Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2. Revisión bibliográfica.....	4
2.1 Materiales con estructura perovskita.....	4
2.2 Materiales ferroeléctricos.....	5
2.3 Ferrato de bismuto – BiFeO ₃ (BFO).....	7
2.3.1 Propiedades físicas del BiFeO ₃	8
2.4 Rutenato de estroncio (SrRuO ₃).....	11
2.5 Óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO).....	13
2.6 Películas delgadas.....	14
2.6.1 Técnica de depósito erosión iónica.....	16
2.6.2 Erosión iónica con magnetron de radiofrecuencia (RF).....	17
2.7 Hipótesis.....	18
2.8 Objetivos.....	18
2.8.1 Objetivo general.....	18
2.8.2 Objetivos específicos.....	18

Capítulo 3. Técnicas de caracterización	19
3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	19
3.2 Difracción de rayos-X (XRD).....	20
3.3 Microscopía de fuerza atómica.....	22
3.4 Microscopía de fuerzas por piezorrespuesta.....	23
3.5 Permitividad dieléctrica.....	24
3.6 Caracterización ferroeléctrica.....	26
3.7 Elipsometría espectroscópica.....	27
Capítulo 4. Metodología.....	29
4.1 Reacción por estado sólido.....	29
4.1.1 Método de preparación de los cerámicos BFO y BLGFO.....	29
4.1.2 Parámetros experimentales del cerámico BLGFO.....	31
4.2 Materiales para el depósito de películas delgadas.....	33
4.2.1 Crecimiento de películas delgadas.....	33
4.3 Caracterización de la heteroestructura Si/SiO ₂ /SRO/BLGFO y Si/SRO/BLGFO/ITO.....	36
4.3.1 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido	36
4.3.2 Caracterización cristalográfica	36
4.3.3 Caracterización por microscopía de fuerza atómica (AFM) y piezofuerza (PFM)	36
4.3.4 Caracterización ferroeléctrica	37
4.3.5 Caracterización óptica por elipsometría espectroscópica	37
Capítulo 5. Resultados	38
5.1 Caracterización de los cerámicos BLFO y BLGFO.....	38
5.1.1 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (MEB)	38
5.1.2 Caracterización estructural del BLFO por difracción de rayos x.....	40

5.1.3	Permitividad dieléctrica en función de la temperatura	41
5.1.4	Caracterización ferroeléctrica	42
5.2	Caracterización de las películas delgadas.....	44
5.2.1	Caracterización estructural del BLGFO por difracción de rayos X.....	44
5.2.2	Caracterización estructural del SRO por difracción de rayos X.....	46
5.2.3	Caracterización estructural de la heteroestructura SRO/BLGFO/ITO por difracción de rayos X	46
5.3	Caracterización morfológica de la heteroestructura SRO/BLGFO/ITO por MEB.....	48
5.4	Caracterización de la heteroestructura Si/SiO ₂ /SRO/BLGFO POR AFM.....	48
5.4.1	5.4.1 Caracterización por microscopía de piezofuerza (PFM).....	50
5.5	Caracterización piezoeléctrica-ferroeléctrica por PFM.....	51
5.6	Caracterización ferroeléctrica macrométrica.....	53
5.7	Caracterización óptica.....	54
Capítulo 6. Discusión.....		57
6.1	Caracterización de los cerámicos BLFO y BLGFO.....	57
6.1.1	Caracterización morfológica.....	57
6.1.2	Caracterización estructural del BLFO y BLGFO por difracción de rayos X.....	57
6.1.3	Permitividad dieléctrica en función de la temperatura	58
6.1.4	Caracterización ferroeléctrica	59
6.2	Caracterización de las películas delgadas.....	59
6.2.1	Caracterización estructural del BLGFO por difracción de rayos X.....	59
6.2.2	Caracterización estructural del SRO por difracción de rayos X.....	60
6.2.3	Caracterización estructural de la heteroestructura SRO/BLGFO/ITO por difracción de rayos X	60
6.2.4	Caracterización morfológica de la heteroestructura SRO/BLGFO/ITO por MEB	61
6.2.5	Caracterización de la heteroestructura Si/SiO ₂ /SRO/BLGFO POR AFM	61
6.2.6	Caracterización piezoeléctrica y ferroeléctrica por microscopia de fuerza atómica	61

6.2.7 Caracterización ferroeléctrica63

6.2.8 Caracterización óptica64

Capítulo 7. Conclusiones66

Literatura citada67

Lista de figuras

Figura	Página
1. Estructura de tipo perovskita con composición ABX_3 , donde A es el catión grande situado en las esquinas de la celda (blanco), B es el catión de transición en el centro de la celda (negro) y donde X forma un octaedro de aniones de oxígeno o haluros (gris).....	4
2. a) Estructura cristalina de un material paraeléctrico (b) estructura cristalina de un material ferroeléctrico y (c) ciclo de histéresis típico en materiales ferroeléctricos.....	6
3. (a) estructura tipo perovskita cuya composición es ABO_3 , (b) estructura perovskita distorsionada romboédrica del BFO.....	7
4. Transiciones de fase del $SrRuO_3$ con el incremento de la temperatura, donde en el intervalo 547°C y 677°C ocurren cambios de simetría de ortorrómbica a tetragonal y de tetragonal a cubica respectivamente. Las esferas grises, blancas y negras corresponden al Ru, Sr y O respectivamente.....	12
5. Modelo del ITO dopado con Sn al 6.25% obtenido por medio de la teoría del funcional, con dos átomos de Sn por celda unitaria. Representado por esferas gris (In), naranja (Sn) y rojas (O_2).....	14
6. Mecanismos de crecimiento de películas delgadas (a) crecimiento tipo Volmer-Weber, (b) crecimiento tipo Frank-Van Der Merwe y (c) crecimiento tipo Stranski-.....	15
7. Etapas de crecimiento para formar una película delgada.....	15
8. Diagrama del proceso de erosión iónica.....	16
9. Diagrama del proceso de erosión iónica con magnetron de radiofrecuencia de DC.....	17
10. (a) Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (b) y las señales de rayos X, electrones secundarios, retrodispersados, Auger y catodoluminiscencia producidas por la interacción del haz de electrones primarios con la muestra	20
11. Ley de Bragg donde la interacción constructiva sucede por el retraso entre las ondas dispersadas desde los planos de red adyacentes dados por $a_1 + a_2$ que corresponde a un múltiplo entero de λ	21
12. Diagrama esquemático de los componentes principales del microscopio de fuerza atómica.....	22
13. Movimientos del cantiléver debido a las fuerzas que actúan sobre la punta (a) donde F_{defl} conduce a la deflexión, F_{pan} a la torsión del cantiléver, y (b) vistas laterales del movimiento que realiza el cantiléver al escanear la superficie de la muestra.....	24
14. Esquema del circuito Sawyer-tower.....	27
15. Esquema de los componentes de un elipsómetro.....	28
16. Esquema de la ruta para la preparación de las cerámicas $Bi_{0.90}La_{0.10}FeO_3$ (BLFO) y $Bi_{1-x}La_{0.10}Gd_xFeO_3$ (BLGFO) por reacción en estado sólido.....	30

17. Diagrama de preparación de las pastillas cerámicas BLFO y BLGFO para caracterización morfológica, estructural, dieléctrica y ferroeléctrica.....	32
18. Blanco $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ sinterizado a 830°C (después del tratamiento térmico)	34
19. Diagrama de preparación del blanco BLFO para el depósito de películas delgadas.....	34
20. Blanco de SrRuO_3 sinterizado a 850°C	35
21. Heteroestructuras desarrolladas por la técnica de erosión iónica variando el tiempo de depósito del BLGFO a) 30min, b) 20 min, c) 15 min y c) 10 min.....	35
22. Micrografías del MEB de las cerámicas (a,e) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b,f) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$, (c,g) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d,h) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$	39
23. Distribución de tamaño de partícula de las cerámicas sinterizadas (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$	39
24. Difractogramas de XRD de los cerámicos (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$ y fases secundarias $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (rojo), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (verde) y LaFeO_3 (azul).....	40
25. Variación de ϵ_r con temperatura a frecuencias fijas de las cerámicas (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$	41
26. Variación de $\tan \delta$ con temperatura a frecuencias fijas de las cerámicas (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$	42
27. Ciclos P-E de las cerámicas (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$	43
28. Difractogramas de XRD de las películas del material $\text{Si}/\text{SiO}_2/ \text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (a) 675° y (b) a 650° y cartas cristalográficas correspondientes al BiFeO_3 romboédrica (a) PDF 01-071-2494 y cúbica (c) 00-046-0416. Los puntos rojos indican la fase secundaria asociada a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	45
29. Difractograma de XRD del $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SrRuO}_3$	45
30. Difractogramas XRD del a) $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SRO}$ y la configuración $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SRO}/\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3/\text{ITO}$ con tiempo de deposición b) 30min, c) 20 min, d) 15 min y e) 10 min a 650°. Los puntos rojos y verdes indican las fases secundarias asociadas a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	47
31. Micrografías de sección transversal de la heteroestructura $\text{Si}/\text{SRO}/\text{BLGFO}/\text{ITO}$ con BLGFO a (a,b) 30 min y (c,d) 20 min de deposición	48
32. Topografía de las películas $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SRO}/\text{BLGFO}$ sometidas a diferentes tiempos de depósito y la topografía en 3D de las mismas (a, b) 30min, (c, d) 20min, (e, f) 15min, (g, h) 10min.....	49
33. Distribución de tamaño de partícula de la heteroestructura $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SRO}/\text{BLGFO}$ con tiempo de deposición (a) 10 min, (b) 15 min, (c) 20 min y (d) 30 min.....	49
34. Imágenes y gráficas PFM de fase después de polarizar de las películas de SRO/BLGFO fabricadas a diferentes tiempos de depósito a (a) 30 min, (b) 20 min, (c) 15 min y (d) 10 min	50

35. Imágenes PFM de amplitud después de polarizar de las películas SRO/BLGFO sometidas a diferentes tiempos de depósito a (a, b) 30min, (c, d) 20min, (e, f) 15min, (g, h) 10min con frecuencias 320 kHz, 316 kHz, 188 kHz y 350 kHz respectivamente51
36. Ciclos de histéresis de PFM de fase θ ($^{\circ}$) y amplitud de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO a diferentes tiempos de deposición (a, b) 30 min, (c, d) 20 min y (e, f) 15 min52
37. Ciclos de histéresis de PFM de fase θ ($^{\circ}$) y amplitud de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO con prepolarización a diferentes tiempos de depósito (a, b) 30 min, (c, d) 20 min y (e, f) 15 min53
38. Ciclos de histéresis P-E de las heteroestructuras Si/SiO₂/SRO/BLGFO a diferentes tiempos de deposición (a) 30 min, (b) 20 min, (c) 15 min y (d) 10 min54
39. Curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs E(eV) para Si/SiO₂/Bi_{0.85}La_{0.10}Gd_{0.05}FeO₃/ITO a) 30 min, b) 20 min, c) 15 min y d) 10 min.....55
40. Curvas $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs E(eV) para Si/SiO₂/Bi_{0.85}La_{0.10}Gd_{0.05}FeO₃/ITO a) 30 min, b) 20 min, c) 15 min y d) 10 min.....56

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Clasificación cristalografica de acuerdo a la existencia o no de un centro de simetría y a la polaridad del cristal.....	5
2. Valores máximos de la polarización remante y campo coercitivo del BLFO y BLGFO.....	43
3. Parámetros experimentales para el depósito de películas delgadas del BLGFO	43
4. Banda prohibida indirecta y directa del BLGFO.....	54

Capítulo 1. Introducción

A mediados del siglo XVII se iniciaron los primeros hallazgos de la ferroelectricidad, en un tartrato de sosa. Años más tarde en 1824 el científico escocés David Brewster descubrió el tetrahidrato de tartrato de sodio y potasio, sustancia comúnmente llamada sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cuando se encontraba estudiando la piroelectricidad (variación de la polarización con la temperatura) en diversos materiales. Debido a que dicha sal poseía alta piroelectricidad, en 1880 los científicos franceses Jacques y Pierre Curie resaltaron que la sal de Rochelle era mucho más activa que el cuarzo después de haber descubierto el fenómeno de la piezoelectricidad; este fenómeno consistía en la deformación del cristal como efecto de aplicar campo eléctrico externo (Busch, 1987; Haertling, 1999).

En año de 1920 el científico Joseph Valasek, realizó estudios sobre la sal de Rochelle, demostrando los primeros ciclos de histéresis y deformación piezoeléctrica. Introdujo, además, el término de polarización espontánea, así como las transiciones de fase a la correspondiente temperatura de Curie. Este fenómeno también fue descrito por Hans Mueller como anomalías responsables de la polarización espontánea y deformación del cristal (Haertling, 1999; Kanzig, 1987).

En el año de 1940 Beevers y Hughes dieron una explicación de la ferroelectricidad argumentando que la ferroelectricidad es una propiedad característica de materiales que contienen dipolos eléctricos permanentes que generan polarizabilidad (capacidad del material para polarizarse) dependiente de la temperatura. Mientras tanto, en el mismo año Wainer y Solomon descubrieron el primer óxido ferroeléctrico con estructura de perovskita, el BaTiO_3 (BTO), material con alta constante dieléctrica que, gracias a esta propiedad, fue posible el desarrollo de condensadores de alta capacitancia, sensores piezoeléctricos, transductores, filtros de radio y comunicación, entre otros (Haertling, 1999; Kanzig, 1987; Qiao et al., 2021).

Gracias al descubrimiento del fenómeno y al desarrollo de técnicas de síntesis y caracterización, se han podido investigar numerosos materiales ferroeléctricos, en los cuales, el grupo de óxidos con estructura de perovskita se convierten en el conjunto más grande y estudiado hoy en día

A mediados de la década de 1950-1960 se descubrieron las cerámicas ferroeléctricas de solución sólida en las que se incluyen el titanato circonato de plomo $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), BiFeO_3 (BFO), LiNbO_3 (LNO), PbTiO_3 (PTO), entre otras. Gracias a estos materiales fue posible desarrollar memorias ferroeléctricas de acceso

aleatorio (FeRAM), memorias no volátiles y transistores ferroeléctricos de efecto de campo (FeFET). Por otro lado, en las décadas de 1980 y 1990 se iniciaron los estudios y se realizaron grandes avances en películas delgadas de alta calidad y se empezaron a aplicar en memorias de computadora, sensores y actuadores (Qiao et al., 2021).

Los ferroeléctricos se definen como aquellos materiales que experimentan una transición de una fase de alta temperatura donde el material se comporta como paraeléctrico, a una fase de baja temperatura donde el material exhibe una polarización espontánea (suma de los momentos dipolares eléctricos por unidad de volumen); es decir, por debajo de su temperatura de transición (T_c) son dieléctricos cuya estructura cristalina no posee centro de simetría (Kittel, 2005) y cuya orientación dipolar puede ser invertida por un campo eléctrico externo. Esta propiedad permite su empleo en dispositivos electrónicos, tales como memorias no volátiles, dispositivos lógicos en memorias, transistores de efecto de campo de capacitancia negativa, memorias de neuromórficas, (Kittel, 2005; Qiao et al., 2021; Saucedo, 2019), sensores piroeléctricos (actuadores), transductores piezoeléctricos y electrostrictivos, dispositivos piezoeléctricos electroópticos (componentes en pantallas o comunicación óptica) y de coeficiente de temperatura positivo (PTC) (Fernández et al., 1993; Uchino, 2018).

Entre los numerosos materiales de óxidos ferroeléctricos, sobresale el ferrato de bismuto BiFeO_3 (BFO). Este material es multiferroico, es decir, coexisten en él, dos órdenes ferroicos: ferroelectricidad y magnetismo a temperatura ambiente (Basiri et al., 2014; N. Kumar et al., 2010; Peng et al., 2014; Spaldin et al., 2010). El BFO, se destaca por su gran polarización conmutable de $\sim 80\text{-}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, además, es un material libre de plomo que es un candidato para reemplazar al PZT en dispositivos de memoria ferroeléctrica. Igualmente, es semiconductor con estructura de tipo perovskita con una banda prohibida entre 2.2 y 2.74 eV a temperatura ambiente (Billah, 2017; N. Kumar et al., 2010; S. Sharma et al., 2016; Zhang et al., 2019), por lo que, con estas características, puede emplearse en dispositivos de captación de energía solar (K. Sharma and Singh, 2018).

Sin embargo, el BFO presenta deficiencias importantes como altas pérdidas dieléctricas y corrientes de fuga atribuidas, generalmente, a la presencia de fases secundarias ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$) producidas en el proceso de síntesis, asociadas a la volatilidad del Bi (Basiri et al., 2014), además de polarización remanente baja, y un acoplamiento magnetoeléctrico débil que limita sus aplicaciones (Li et al., 2017; Tu et al., 2016).

Una solución a dichos problemas es la sustitución parcial de los iones en los sitios A y/o B de la estructura perovskita del BFO por elementos apropiados que puedan reducir las fugas eléctricas reduciendo el

número de vacancias de oxígeno y que, además, permiten ajustar el ancho de la banda prohibida (Zhang et al., 2019).

Debido a la gran importancia tecnológica que pueden presentar dadas sus interesantes características, en este trabajo se estudiaron las propiedades físicas del ferrato de bismuto (BFO) impurificado con lantano (La) y gadolinio (Gd) tanto en el material en bulto (cerámico) como en películas delgadas depositadas sobre sustratos de Si/SiO₂/SRO por la técnica de erosión iónica con magnetron en RF a partir de blancos estequiométricos de BFO producidos por el método de reacción en estado sólido.

Capítulo 2. Revisión bibliográfica

2.1 Materiales con estructura perovskita

Las perovskitas son compuestos que presentan estructura cristalina cúbica con composición ABX_3 . Pueden estar formadas por combinaciones de diferentes elementos, donde el sitio B es un catión de menor tamaño, usualmente un metal de transición como Fe, Mn, Co, Zn, Zr, Au, Pt, entre otros; con valencias 4^+ , 3^+ y 2^+ , situado en el centro de la celda. El sitio A le corresponde a otro catión de mayor tamaño que el del sitio B, se caracteriza por tener valencias 2^+ o 3^+ y está, situado en las esquinas de la celda cristalina. Finalmente, X corresponde a seis aniones que usualmente son oxígenos o halógenos como F, Cl, Br, I situados en las caras de la celda y que en conjunto, forman un octaedro (Figura 1) (Sauceda, 2019).

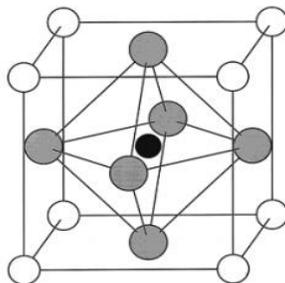


Figura 1. Estructura de tipo perovskita con composición ABX_3 , donde A es el catión grande situado en las esquinas de la celda (blanco), B es el catión de transición en el centro de la celda (negro) y donde X forma un octaedro de aniones de oxígeno o halógenos (gris) (Sauceda, 2014).

Para poder estimar la estabilidad la estructura de tipo perovskita, se emplea la relación de Goldschmidt en términos de los radios iónicos donde la relación entre ellos para la estructura perovskita se muestra a continuación (Geller, 1956; (Geller, 1957).

$$r_A + r_o = \sqrt{2}(r_B + r_o) \quad (1)$$

Donde r_A y r_B corresponde a los radios iónicos de los iones en los sitios A y B respectivamente; sin embargo, esta relación no siempre se satisface, y el alejamiento de la estructura ideal puede ser medido mediante el factor de tolerancia t para los diferentes sistemas cristalinos y está definido por (Geller, 1956; Geller, 1957):

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

Si $t \approx 1$ la estructura perovskita es viable y estable, pero cuando $t > 1$ la estructura presentará una distorsión polar y si $t < 1$ dará lugar tanto a rotaciones como a inclinación de los octaedros de oxígeno (Geller, 1956; Geller, 1957).

2.2 Materiales ferroeléctricos

Los materiales cristalinos se distribuyen en 32 grupos puntuales; estos a su vez se distribuyen en siete sistemas cristalinos básicos, que van, en orden de simetría ascendente: triclínico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico o trigonal, hexagonal y cúbico. Dentro de los 32 grupos puntuales, 20 de las 21 clases de cristales son no-centrosimétricos y exhiben el efecto piezoeléctrico, esto es, cuando se somete un material a una variación de esfuerzo se produce carga eléctrica. Dentro de esta clasificación, 10 son materiales piroeléctricos en los que se genera carga eléctrica cuando el material se somete a una variación de temperatura. Finalmente, dentro del grupo de los piroeléctricos se localizan los materiales ferroeléctricos como se observa en la tabla 1 (Haertling, 1999; Jaffe et al., 1971; Uchino, 2018).

Tabla 1. Clasificación cristalográfica de acuerdo a la existencia o no de un centro de simetría y a la polaridad del cristal (Uchino, 2018)

Polarity	Symmetry	Crystal System										
		Cubic		Hexagonal		Tetragonal		Rhomboidal		Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic
Nonpolar (22)	Centro (11)	$m3m$	$m3$	$6/mmm$	$6/m$	$4/mmm$	$4/m$	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	mmm	$2/m$	$\bar{1}$
	Noncentro (21)	432	23	622	$\bar{6}$	422	$\bar{4}$	32		222		
		$\bar{4}3m$		$\bar{6}m2$		$\bar{4}2m$						
Polar (pyroelectric) (10)				$6mm$	6	$4mm$	4	$3m$	3	$mm2$	2 m	1

Por lo tanto, la ferroelectricidad es la propiedad de los materiales que, por debajo de una cierta temperatura, presenta una polarización espontánea que puede ser invertida por un campo eléctrico

externo. A la temperatura a la que el material transita de paraeléctrico a ferroeléctrico se le llama temperatura crítica o temperatura de Curie (T_c).

En general, estos materiales presentan estructura cúbica a temperaturas por encima de la temperatura de transición (T_c) en la que dejan de ser ferroeléctricos y presentan comportamiento paraeléctrico con estructura centrosimétrica como se observa en la figura 2a; mientras que, por debajo de la T_c , a la cual se lleva a cabo la transición de fase presentan comportamiento ferroeléctrico con estructura no centrosimétrica como se observa en la figura 2b.

En la figura 2c se representa un ciclo de histéresis característico de los materiales ferroeléctricos. El proceso de dicho ciclo es el siguiente. Se aplica campo eléctrico a la muestra y el lazo inicia con un camino no lineal (A); al incrementar el campo eléctrico se llega a un estado de saturación (B-C), donde los dipolos se encuentran orientados en una sola dirección. Al disminuir la magnitud del campo disminuye la polarización hasta llegar a una polarización remanente (P_r , (E)); es decir, a campo cero existe una polarización diferente de cero (Uchino, 2018).

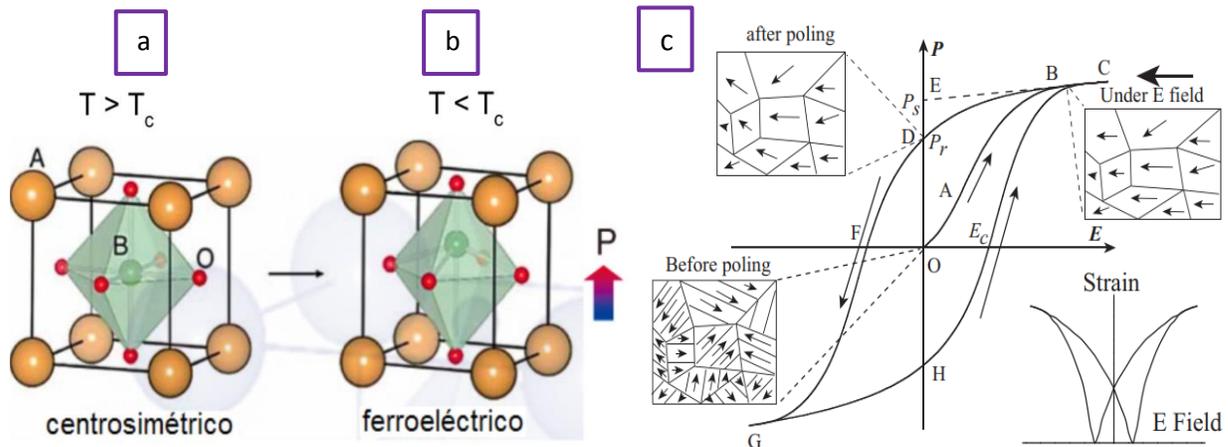


Figura 2. (a) Estructura cristalina de un material paraeléctrico (b) estructura cristalina de un material ferroeléctrico (Jin, Li y Zhang, 2020) y (c) ciclo de histéresis típico en materiales ferroeléctricos (Sauceda, 2014).

Al aplicar campos negativos, los dipolos se orientan en la nueva dirección del campo hasta obtener una polarización igual a cero (F), con un campo distinto de cero. Este recibe el nombre del campo coercitivo (E_c), es decir, es la magnitud del campo que necesita para despolarizar el material. Al incrementar el campo negativo se llega a un estado de saturación donde los dipolos se encuentran orientados en un solo sentido (G). Finalmente, al disminuir la magnitud del campo negativo se obtiene una polarización diferente de cero hasta completar el lazo (H) pasando por un P_r y otro E_c (Uchino, 2018).

2.3 Ferrato de bismuto – BiFeO₃ (BFO)

El BiFeO₃ (BFO) es un material multiferroico a temperatura ambiente, es decir, combina simultáneamente la ferroelectricidad (orden dipolar eléctrico) con otra propiedad ferroica como el magnetismo (orden de espín) (Wang, 2005). En la figura 3b, se describe como una perovskita distorsionada romboédrica perteneciente al grupo espacial R3c cuyas constantes de red son $a \approx 5.579 \text{ \AA}$ y $c \approx 13.869 \text{ \AA}$, en la cual las propiedades magnéticas y ferroeléctricas se derivan de las condiciones estructurales y de simetría (Billah, 2017; G. Chen et al., 2019; N. Kumar et al., 2010; Lamichhane et al., 2020).

Exhibe, además, elevadas temperaturas de transición o Curie (T_c) y transición antiferromagnética o de Néel (T_N) de 1103 K y 647 K respectivamente, posee una alta polarización $\sim 80\text{-}100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y magnetización $\sim 1 \text{ uB}/\text{Fe}$ a temperatura ambiente, sus propiedades dieléctricas están determinadas en función de las transiciones del oxígeno 2p que ocupan los espacios de los orbitales del Fe 3d desocupados (Dong et al., 2015; Jaffe et al., 1971; La et al., 2016; Spaldin et al., 2010; Zheng et al., 2008).

En la estructura perovskita distorsionada del BFO en el sitio A se sitúa el Bismuto (Bi) en el cual, el par asilado de electrones de los orbitales $6s^2$ activan la hibridación de los estados 6p del Bi y 2p del oxígeno provocando una distorsión en la geometría del anión de FeO₆ y resultando en un desplazamiento del ion del Bi³⁺ del centro hacia el oxígeno otorgándole propiedades ferroeléctricas (Billah, 2017; Suresh and Srinath, 2013; Tu et al., 2016; F. Yan et al., 2010). Finalmente los iones de Fe³⁺ con cinco electrones en el orbital 3d le otorgan las propiedades magnéticas (Qiao et al., 2021; K. Sharma and Singh, 2018; Spaldin et al., 2010).

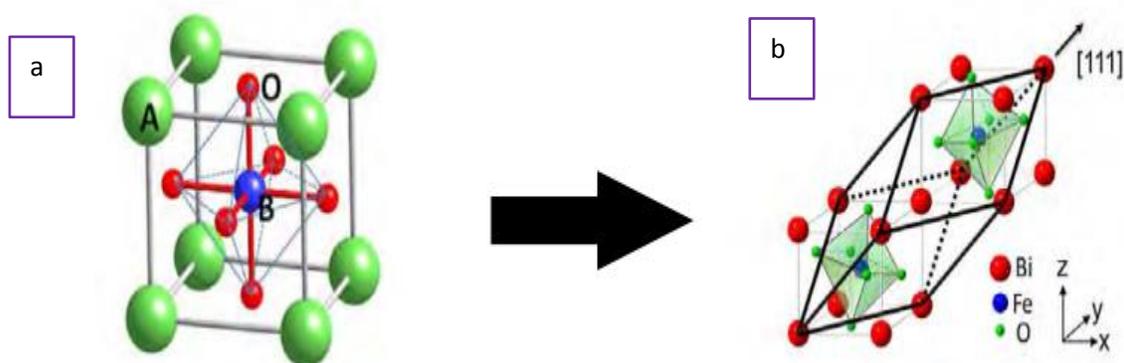


Figura 3. (a) estructura tipo perovskita cuya composición es ABO₃, (b) estructura perovskita distorsionada romboédrica del BFO (Billah, 2017)

Además del ordenamiento ferroeléctrico el BFO también presenta un ordenamiento antiferromagnético de tipo G, es decir, sus momentos magnéticos vecinos están orientados en sentidos opuestos resultando en una polarización neta de cero (Rodríguez, 2022; Zheng et al., 2008).

2.3.1 Propiedades físicas del BiFeO₃

2.3.1.1 Efecto del dopaje en el BiFeO₃

En la literatura existe una amplia gama de artículos que abordan el dopaje del BFO con diversos materiales; sin embargo, los más relevantes emplean la sustitución parcial en el sitio A y/o B de la perovskita del BFO por elementos de tierras raras o por iones de metales de transición. Algunos dopantes propuestos para el sitio A correspondiente al Bismuto en el BFO son el samario (Sm), terbio (Tb), gadolinio (Gd), niobio (Nb), lantano (La), Cerio (Ce), estroncio (Sr) y holmio (Ho); mientras que los dopantes propuestos para el sitio B correspondiente al hierro son el manganeso (Mn), rutenio (Ru), cromo (Cr), titanio (Ti), zinc (Zn), cobalto (Co) y niobio (Nb); los cuales, han resultado en la reducción de la polarización remanente y las corrientes de fuga, las cuales se originan por algunos defectos como las vacancias de oxígeno, pero también se deben al cambio de valencia del Fe³⁺ a Fe²⁺, así como también la mejora considerable de las propiedades ferroeléctricas, magnéticas, dieléctricas y ópticas (Peng et al., 2014; K. Sharma and Singh, 2018; Tu et al., 2016; Wu et al., 2016; F. Yan et al., 2010).

En particular, existen reportes sobre el dopaje con lantano de películas de BFO, en películas delgadas B_{1-x}La_xFeO₃ (BLFO), donde la presencia de La no modifica la estructura cristalina y ayuda a eliminar fases secundarias; además, induce la reducción el tamaño de grano (Zhang et al., 2019).

En diversos artículos se ha propuesto la sustitución parcial con La y/o Gd en los sitios A, B, es decir, el o co-dopaje simultáneo entre A y B, tomando en cuenta los radios iónicos correspondientes. El La³⁺ (A. Kumar and Varshney, 2015; N. Kumar et al., 2010; Tu et al., 2016) o el Gd³⁺ reemplazan parcialmente al Bi³⁺ (Chang et al., 2016; G. Chen et al., 2019; A. Kumar and Varshney, 2015) y el Gd³⁺ al Fe³⁺ (Bozgeyik et al., 2018; N. Kumar et al., 2010). sin embargo, existen reportes de un co-dopaje simultáneo de La³⁺ y Gd³⁺ en el sitio A correspondiente al Bi³⁺, donde mediante el control de las concentraciones se obtiene una estabilización en la transición estructural junto con la reducción de las corrientes de fuga, mejorando así las propiedades eléctricas y magnéticas en el BFO. Por otro lado, el Gd, al ser un material magnético puede

incrementar la magnetización en el sitio A (Bozgeyik et al., 2018; Suresh et al., 2016), además, existe la evidencia de que el ángulo de enlace entre Fe-O-Fe no se ve afectado por la sustitución de tierras raras (Dy, Sm, Gd, Eu, La) en el sitio A del BFO (Chang et al., 2016; Tu et al., 2016; Zhang et al., 2019).

El dopaje también mejora las propiedades magnéticas. Se ha reportado que la sustitución parcial con La en el sitio A puede suprimir la estructura cicloidal de espín e incrementar el acoplamiento magnetoeléctrico, provocando el surgimiento de magnetización asociado a la simetría misma del BFO (N. Kumar et al., 2010; Tu et al., 2016); sin embargo, en ocasiones, la adición de iones de Lantano puede llegar a ser mayor que la cantidad de iones de Bi lo que provoca un aumento en la magnetización de saturación (Basiri et al., 2014), donde, el ferromagnetismo se atribuye a la inclinación relativa de los espines antiferromagnéticos debido a la modificación de la subred antiparalela de los átomos de Fe^{3+} (Tu et al., 2016).

2.3.1.2 Propiedades en multicapa

Las películas delgadas en multicapa de BFO han indicado una mejora en la polarización remanente, el área superficial y la creación de estados superficiales, además, promueven acoplamientos magnetoeléctricos mejorados y comportamientos fotovoltaicos; sin embargo, la diversidad de los métodos de preparación, las técnicas de preparación y de los sustratos afectan las propiedades ferroeléctricas del BFO (Wu et al., 2016).

Se ha reportado en la literatura el crecimiento de las películas delgadas de BFO sobre diferentes sustratos como el SRO, STO, LSMO, BTO o el Si. Éstas, de acuerdo con el sustrato presentan diferentes características cristalinas y determinan su comportamiento en función de la interacción entre el sustrato y la película. En el caso del BFO, las distorsiones estructurales en las películas delgadas pueden provocar una gran polarización remanente (G. Chen et al., 2019; Nechache et al., 2014; Prajapat et al., 2020; Wu et al., 2016; Zheng et al., 2008).

Además de lo anterior, si se agregan capas amortiguadoras basados en óxidos tales como SrRuO_3 , BaPbO_3 , LaNiO_3 , $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ entre las estructuras multicapa del BFO y el sustrato de Si las corrientes de fuga tienden a disminuir e incrementar la polarización remanente. Por ejemplo, estudios en películas delgadas de BFO/ SrRuO_3 /Pt/ TiO_2 / SiO_2 /Si (Wu et al., 2016) y SRO/BFO/STO (Botea et al., 2022) crecidas por la técnica

de erosión iónica con magnetrón reportaron que la combinación entre los sustratos mejoró las propiedades ferroeléctricas.

2.3.1.3 Propiedades ópticas del BFO

El BFO se ha descrito como un semiconductor de tipo p. La volatilidad del Bi^{3+} durante los procesos de síntesis a altas temperaturas, propicia la formación de vacancias que actúan como centros para atrapar electrones (Chang et al., 2016; Matsuo et al., 2016; Tu et al., 2016).

El dopaje en el BFO impacta en las propiedades ópticas, ya que, se ha demostrado que el dopaje con elementos de tierras raras no modifica la estructura cristalina del BFO, pero, incrementa el índice de refracción y disminuye el ancho de la banda prohibida (S. Y. Yang et al., 2009; Yin et al., 2011). De esta manera, se convierte en material útil para emplearse en capas de banda prohibida ajustable en dispositivos fotovoltaicos con altas eficiencias de conversión de energía debido a su capacidad de absorción de luz solar (G. Chen et al., 2019; M. M. Yang et al., 2017; Zhang et al., 2019).

El BFO presenta una banda prohibida directa entre 2.2 y 2.8 eV; sus propiedades eléctricas están dadas por las transferencias de carga de los orbitales 2p del oxígeno a los estados 3d desocupados del Fe y debido a las transiciones d-d del Fe en los orbitales 3d de la banda conducción el BFO puede mostrar una absorción por debajo de la energía de la banda prohibida, lo que sugiere una transición óptica débil (G. Chen et al., 2019; Lamichhane et al., 2020; Nechache et al., 2014; F. Yan et al., 2010); por lo tanto cuanto menor sea el ancho de la banda prohibida de la capa de absorción óptica, será mejor la absorción de luz y se obtendrá así una mayor fotocorriente; esto habilita su empleo en dispositivos de captación de luz como lo son las celdas solares (Zhang et al., 2019).

Existen estudios de heteroestructuras en SRO/BFO/ITO depositadas por erosión iónica, cuyos resultados indican que el BFO se comporta en forma similar a un diodo (S. Y. Yang et al., 2009; Yi et al., 2011).

Para poder determinar el ancho de la banda prohibida del BFO o de cualquier material semiconductor se deben realizar los cálculos siguientes. El coeficiente de absorción óptica α se puede calcular a partir de la siguiente ecuación (Chang et al., 2016; N. Kumar et al., 2010; Tu et al., 2016):

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha t)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha t)} \quad (3)$$

Donde T es la transmitancia, R y t son la reflectancia espectral y el espesor de la película respectivamente, sin embargo, dado que los efectos de interferencia debidos a las reflexiones internas, así como la reflectancia a incidencia normal son insignificantes ($T \approx \exp(-\alpha t)$) la fórmula se modifica a la siguiente:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (4)$$

onde d es el espesor de la película y T la transmitancia medida; mientras que la banda prohibida directa se puede determinar mediante la relación de Tauc, determinada por la siguiente expresión:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

En el cual, $(\alpha h\nu)^2$ es el coeficiente de absorción (transmisión óptica); A , una constante, h la constante de Planck, ν la frecuencia del fotón, E_g la banda prohibida óptica directa entre las bandas de valencia y conducción. Para determinar la banda prohibida del BFO se debe de extrapolar la región lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (eV). La intersección de la recta extrapolada con el eje x, nos da la energía de la banda prohibida.

2.4 Rutenato de estroncio (SrRuO₃)

El rutenato de estroncio es considerado como un material ferromagnético por debajo de su $T_c \sim 150\text{K}$ (-123.15°C). Es paramagnético a temperatura ambiente. En películas delgadas, presentan anisotropía uniaxial magnetocristalina; es decir, no presenta homogeneidad en cuanto a sus propiedades magnéticas, dicha propiedad conduce a una transición de fase magnética y a una estructura de dominio con parades de dominio estrechas (Koster et al., 2012; Lee et al., 2017; Løvvik et al., 2014).

EL SRO presenta varias transiciones de fase estructural las cuales pueden observarse en la figura 5. En la fase *ortorrómbica* a temperaturas inferiores a $\sim 547^\circ\text{C}$ (820.15 K) los átomos de Ru^{4+} están situados en las posiciones de alta simetría en la celda y los átomos de O^{2-} y Sr^{2+} son desplazados de sus posiciones de simetría debido a la inclinación del octaedro de oxígeno (RuO_6). La rotación del octaedro de RuO_6 va en sentido contrario a las manecillas del reloj en las direcciones $[010]$ y $[001]$, pero también gira en el sentido contrario en la dirección $[100]$. Con el incremento de la temperatura a $\sim 550^\circ\text{C}$ (823.15 K), el SRO presenta una mayor simetría con una estructura *tetragonal* con grupo espacial $I4/mcm$, con una sola inclinación en la cual, los octaedros de RuO_6 giran en la dirección $[001]$. A temperaturas $\sim 680^\circ\text{C}$ (953.15 K) presenta una estructura *cúbica* con grupo espacial $Pm3m$ (Figura 4) (Choi et al., 2010; Kennedy and Hunter, 1998; Koster et al., 2012).

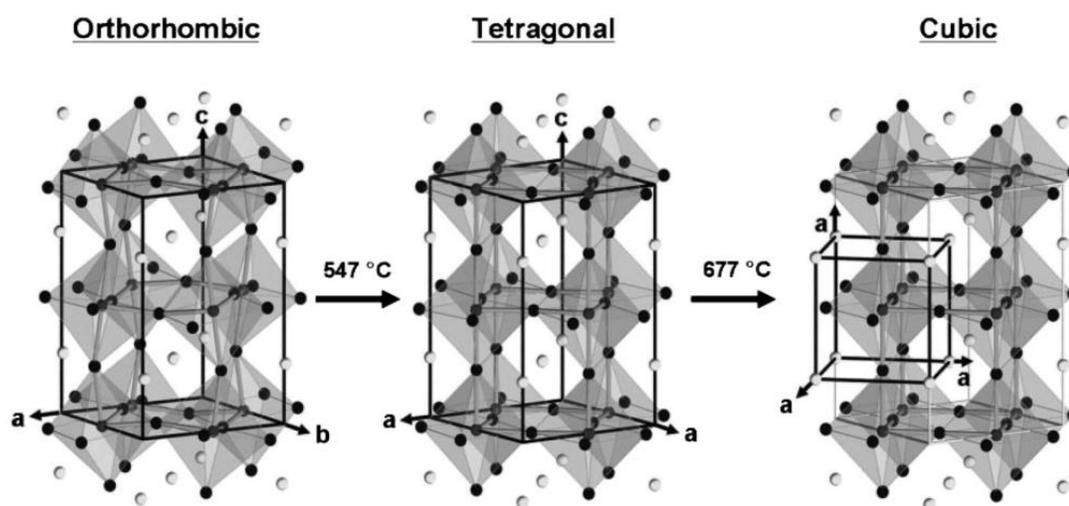


Figura 4. Transiciones de fase del SrRuO_3 con el incremento de la temperatura, donde en el intervalo de 547°C y 677°C ocurren cambios de simetría de ortorrómbica a tetragonal y de tetragonal a cúbica respectivamente. Las esferas grises, blancas y negras corresponden al Ru, Sr y O respectivamente (Choi et al., 2010).

El SRO posee una estructura perovskita ABO_3 con simetría ortorrómbica con grupo funcional $Pbnm$ y cuyos parámetros de red son $a \sim 5.567 \text{ \AA}$, $b \sim 5.5304 \text{ \AA}$ y $c \sim 7.845 \text{ \AA}$. El Ru^{4+} es un metal de transición que posee estados libres 4d, y esos estados son ocupados por los estados 2p del oxígeno (Kennedy and Hunter, 1998; Koster et al., 2012; Lee et al., 2017).

El SRO presenta un fuerte acoplamiento espín-órbita por parte del ion rutenio, del cual, se deriva el efecto magneto-óptico que relaciona las propiedades ópticas, magnéticas y magneto-transparentes. El SRO se ha crecido en películas delgadas mediante: erosión iónica (*sputtering*), depósito por láser pulsado (*PLD*), evaporación térmica reactiva, depósito de vapor químico organometálico (*MOCVD*) entre otros, por medio

de los cuales, dependiendo del sustrato, se puede obtener un control preciso de la estequiometría. También, se ha reportado que en películas delgadas a temperaturas intermedias exhibe fenómenos epitaxiales como el crecimiento de flujo escalonado, que le permite la nucleación y crecimiento. Presenta alta estabilidad química, y es considerado como un material para capa conductora en estructuras de multicapas de óxidos complejos (Kennedy and Hunter, 1998; Koster et al., 2012).

2.5 Óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO)

Los materiales de óxidos conductores transparentes (TCO) son óxidos metálicos que pueden ser conductores eléctricos con transparencia superior al 80% en la región del espectro visible (Enríquez, 2013; Kim et al., 1999).

Las películas delgadas de TCO's pueden depositarse sobre semiconductores de tipo p, para formar heterouniones que puedan emplearse para dispositivos fotovoltaicos; sin embargo, la compatibilidad química y estabilidad va a depender del tipo de material, así como también, parte de las pérdidas de los portadores de carga es debida a los defectos de cada interfaz que conforma la heterounión (Løvvik et al., 2014).

El óxido de indio estaño (ITO) (figura 5) es un TCO's; esto es, es un semiconductor transparente (~90% a 550 nm) de tipo *n* de baja resistividad. Presenta una alta conductividad eléctrica $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y alta transmitancia óptica en el intervalo de luz visible, debido a su banda prohibida de $\sim 3.7 \text{ eV}$, por lo tanto, funciona muy bien como sustrato conductor para el depósito de películas delgadas en celdas solares. Y muchos otros dispositivos. Generalmente se fabrica por erosión iónica con magnetrón, pero también puede fabricarse por reacción de vapor químico o sol-gel (Cho and Yun, 2011; Enríquez, 2013; Ghorannevis et al., 2015; Kim et al., 1999; Tuna et al., 2010). Sin embargo, las propiedades eléctricas, ópticas y su microestructura van a depender de los métodos y condiciones del depósito (Ghorannevis et al., 2015).

Las películas delgadas de ITO se emplean como semiconductores tipo n debido a su gran cantidad de vacancias de oxígeno y se emplean para diferentes aplicaciones en optoelectrónica como celdas solares, diodos emisores de luz, pantallas de plasma, calentadores de superficie para cámaras, lentes, ventanas

para automóviles y aviones, recubrimientos antirreflejantes, entre otros (Ghorannevis et al., 2015; Tuna et al., 2010).

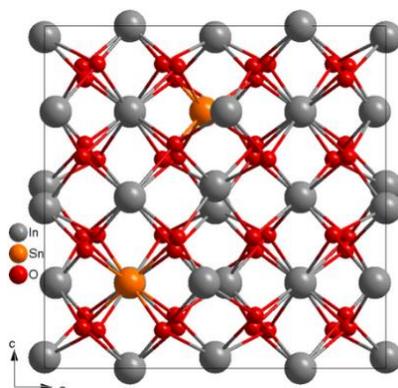


Figura 5. Modelo del ITO dopado con Sn al 6.25% obtenido por medio de la teoría del funcional de la densidad, con dos átomos de Sn por celda unitaria. Representado por esferas gris (In), naranja (Sn) y rojas (O₂) (Løvvik et al., 2014).

2.6 Películas delgadas

Los avances en las técnicas de fabricación de películas delgadas han resultado exitosos para producir procesos sencillos y económicos de fabricación. El desarrollo de diferentes procesos de depósito de películas delgadas ha permitido conseguir láminas de alta calidad con características sobresalientes.

Existen varias técnicas de depósito para obtener películas delgadas como los métodos físicos: evaporación térmica y por bombardeo iónico, fotónico y electrónico, al vacío y por epitaxia de haces moleculares, fisicoquímicos como los procesos reactivos con erosión iónica y evaporación térmica como oxidación, nitruración, polimerización, etc., químicos en fase gaseosa depósito químico en fase vapor: CVD, MOCVD, APCVD, etc. y métodos químicos en fase líquida como electrodeposición: anodización, electroforética, por desplazamiento, etc.; técnicas mecánicas como: inmersión, centrifugación, pulverización (Nieto et al., 1994).

El crecimiento de películas se puede desarrollar en 3 modos diferentes como se muestra en la figura 6. En el primero (figura 6a) se desarrolla un crecimiento tridimensional por islas, que presenta baja adhesión con el sustrato (Volmer-Weber). El segundo (figura 6b) se caracteriza por un crecimiento capa a capa sobre el sustrato (Frank-Van der Merwe); esto se debe a que los átomos incidentes son fuertemente atraídos hacia el sustrato propiciando la formación de una superficie plana. El último, es un crecimiento

que presenta características intermedias entre crecimientos en islas y encapas (Stransky-Krastanov) (figura 6c) (Bunshah, 1994; Zambrano, 2011; Ginéz, 2012; Martín, 2003).

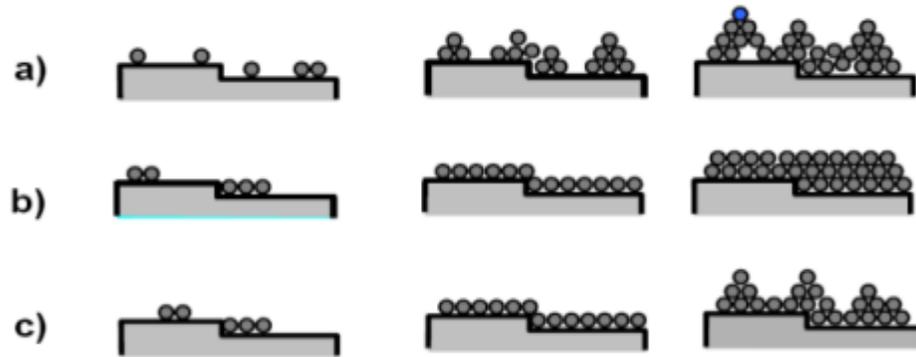


Figura 6. Mecanismos de crecimiento de películas delgadas (a) crecimiento tipo Volmer-Weber, (b) crecimiento tipo Frank-Van Der Merwe y (c) crecimiento tipo Stransky-Krastanov (Martín, 2003).

Para obtener una película delgada es necesario pasar por las siguientes etapas de crecimiento de acuerdo con la figura 7 (Rattenberger et al, 2016):

1. Nucleación: en este proceso se da la formación de los granos, donde éstos son grupos de átomos que, posteriormente crecen hasta alcanzar un radio crítico.
2. Los grupos de átomos minimizan su superficie o área superficial hasta formar islas y debido a esto se generan canales y/u orificios (huecos).
3. Nucleación secundaria: los átomos se posicionan en los huecos. Estos huecos en las películas sirven como nuevos centros de nucleación para agregar átomos y así formar una película continua (Zambrano, 2011).

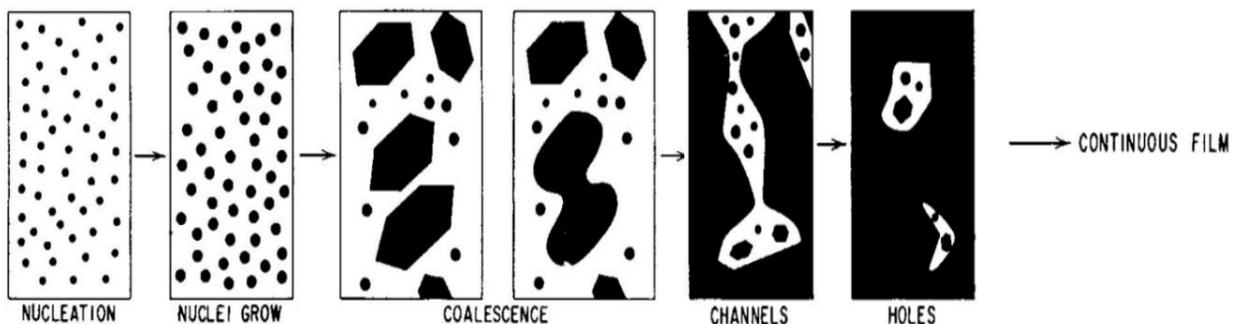


Figura 7. Etapas de crecimiento para formar una película delgada

2.6.1 Técnica de depósito erosión iónica

La técnica de erosión iónica, en inglés *sputtering* es un proceso físico que consiste en bombardear una superficie (blanco) con partículas energéticas dentro de una cámara de vacío con presiones de hasta 10^{-6} o 10^{-7} Torr. Se introduce a la cámara un gas no reactivo como Argón (Ar), o una combinación de Ar con gases reactivos como nitrógeno (N_2), oxígeno (O_2) que, bajo el efecto de un campo eléctrico, se ioniza parcialmente el gas y provoca la aceleración de electrones que chocan con otros átomos de Ar para producir más iones de Ar^+ (ionización). Los iones positivos de Ar, por diferencia de potencial serán acelerados hacia el blanco provocando colisiones (erosión) expulsando átomos, iones, y/o moléculas; es decir, provocan el desgaste del blanco; las partículas liberadas se depositan sobre el sustrato sobre el que crece la película delgada. Mientras que los electrones secundarios emitidos (por transferencia de momento) generarán un *efecto de cascada* que ayudarán a la formación de más iones de Ar, generando un plasma asociado al crecimiento de la película delgada (Hughes, 2014; Kelly y Arnell, 2000; Rattenberger et al, 2016; Sigmund, 2012), este proceso se puede apreciar en la figura 8.

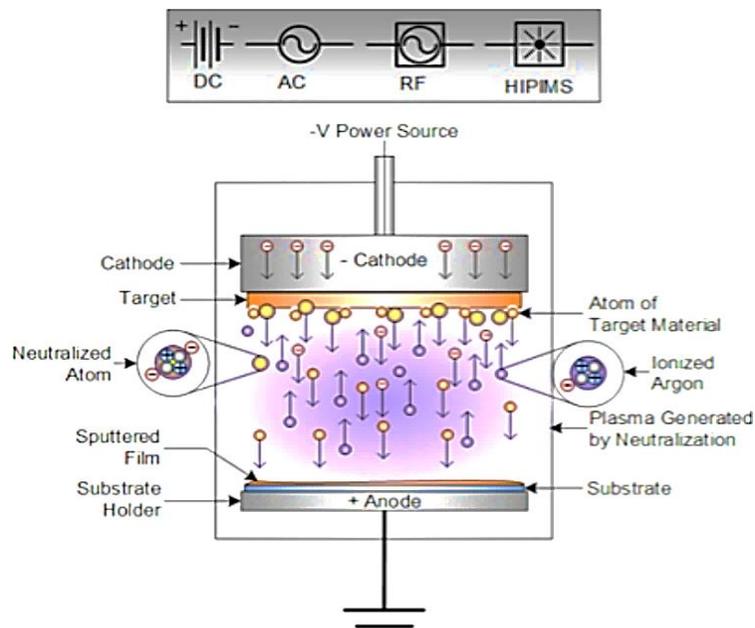


Figura 8. Diagrama del proceso de erosión iónica (Hughes, 2014)

El proceso de erosión iónica para la fabricación de películas delgadas se puede realizar utilizando dos tipos de fuentes de voltaje, dependiendo del tipo de blanco que se vaya a utilizar. Se emplea erosión iónica por corriente continua (DC), para materiales eléctricamente conductores como los metales. No se recomienda para materiales dieléctricos ya que el blanco se cargará positivamente rechazando los iones incidentes. Para evitar el proceso de carga del blanco, se recomienda el uso de una fuente de erosión iónica en

corriente alterna (AC) y específicamente en radiofrecuencia (RF), que aplica voltaje en frecuencias de radio evitando la acumulación de carga. En ocasiones se usa la erosión en DC pulsada como una técnica para limpiar el blanco bombardeándolo con iones en altos voltajes. Finalmente, la fuente de pulsos de alta potencia para erosión iónica con magnetrón *High Power Impulse Magnetron Sputtering* (HIPIMS) es una técnica más nueva que emplea pulsos de alto voltaje, donde los átomos ionizados alcanzan altas energías capaces de producir películas delgadas más densas (Hughes, 2014).

2.6.2 Erosión iónica con magnetrón de radiofrecuencia (RF)

La técnica de depósito por erosión iónica con magnetrón en radiofrecuencia (RF) se muestra en la figura 9. Es un método físico de depósito para películas delgadas. Involucra la generación de un plasma que se produce al aplicar voltajes altos, primero para ionizar y posteriormente para acelerar hacia el blanco los iones de Ar o la mezcla de gases que se utilice; este proceso se describe en el apartado anterior 2.6.2.

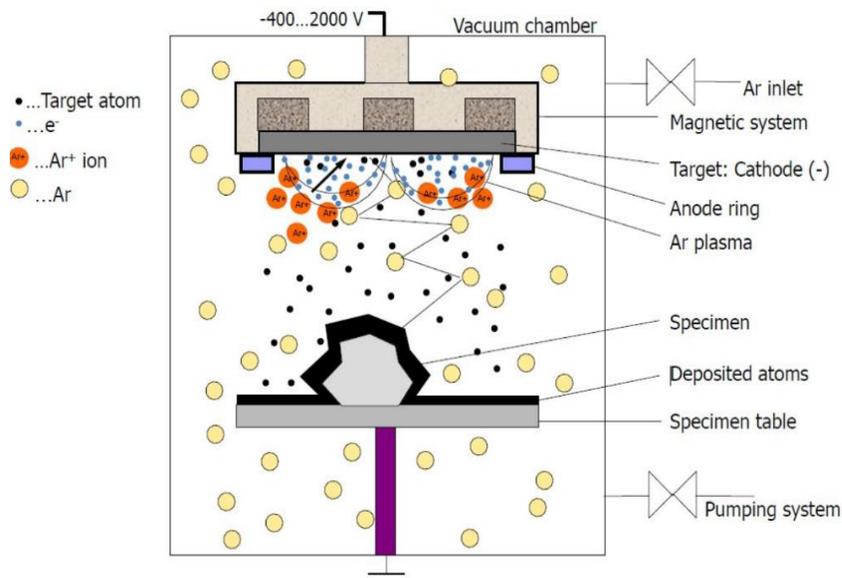


Figura 9. Diagrama del proceso de erosión iónica con magnetrón en radiofrecuencia (Rattenberger et al, 2016).

La ventaja de esta técnica con respecto a otras técnicas de depósito es la capacidad de concentrar el plasma alrededor del área del blanco lo que es posible debido al campo magnético generado por imanes. Un polo se sitúa en el eje central del blanco y el segundo polo es un anillo de imanes alrededor del borde exterior del cátodo (objetivo), de modo que los electrones producto de la ionización se mantienen en la región moviéndose en trayectorias circulares/helicoidales, incrementando significativamente el número de colisiones con átomos de Ar. Esto conduce a un mayor bombardeo iónico del blanco y se obtienen

mayores tasas de depósito en el sustrato y evita la acumulación de carga superficial en el blanco (Hughes, 2014; Johnson, 2013; Kelly y Arnell, 2000; Rattenberger et al, 2016; Sigmund 2012).

2.7 Hipótesis

El co-dopaje con Lantano (La) y Gadolinio (Gd) en el ferrato de bismuto (BiFeO_3) mejora sus propiedades ferroeléctricas y reduce su banda de energía prohibida.

2.8 Objetivos

2.8.1 Objetivo general

Mejorar las propiedades físicas del ferrato de bismuto (BiFeO_3 , BFO) mediante la impurificación con La y Gd en películas delgadas depositadas sobre rutenato de estroncio (SrRuO_3 , SRO)

2.8.2 Objetivos específicos

- Depositar películas delgadas de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ sobre sustratos de $\text{Si}(100)/\text{SRO}$ mediante el método de erosión iónica asistida por magnetrón en radiofrecuencia (RF).
- Realizar la caracterización estructural, morfológica, eléctrica, ferroeléctrica y óptica de la heteroestructura $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{Bi}_{1-x}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_x\text{FeO}_3/\text{ITO}$ por medio de espectroscopía de difracción de rayos X, microscopía electrónica, microscopía de fuerza atómica, elipsometría espectroscópica y análisis de la permitividad dieléctrica.
- Establecer a partir de los datos estructurales, morfológicos, dieléctricos, ópticos y ferroeléctricos las propiedades de la heteroestructura $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{Bi}_{1-x}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_x\text{FeO}_3/\text{ITO}$.

Capítulo 3. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización de materiales se utilizan para determinar las propiedades como composición, estructura, morfología, transmitancia óptica, cuando interaccionan con una señal eléctrica y/o luminosa, entre otras, para obtener así información relevante del material. A continuación, se presenta una descripción breve de las técnicas de caracterización que se emplearon para el estudio de las cerámicas y películas delgadas de BLGO, BLGFO, SRO y heteroestructuras de Si/SiO₂/SRO/BLGFO y Si/SiO₂/SRO/BLGFO/ITO.

3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que se utiliza para analizar la morfología de la microestructura a través de imágenes superficiales topográficas de una muestra, así como su composición química (figura 10a) (Smith y Oatley, 2004; Zhou y Wang, 2007)

El proceso inicia con un haz de electrones primarios (EP) (señal principal) producidos en un filamento de tungsteno que funge como cátodo. Los electrones se generan a partir del calentamiento del filamento y la aplicación de un campo eléctrico, proporciona un haz de electrones estables con altas corrientes, tamaño de punto pequeño, energía ajustable con energías menores a 100 eV.

Los electrones son acelerados a lo largo de una columna estrecha cargada negativamente que fungirá como ánodo. Ésta repele los electrones acelerándolos. El haz es enfocado con lentes magnéticas que ayudan a dirigir a los electrones hacia la muestra, provocando ionización de átomos de la muestra, generando emisión de electrones secundarios; además de otras señales como: rayos X (proporciona información micro analítica-química), electrones retrodispersados, electrones Auger (proporciona información química) y catodoluminiscencia (figura 10b) (Seiler, 1983; Tare et al., 2009).

Los electrones secundarios (ES) generados salen a partir de la superficie de la muestra, usualmente con energías menores a 50 eV, y son acelerados hacia un detector por medio de campos eléctricos menores a los de los EP, de tal modo que no perturbe el haz de los EP energéticos. El detector convierte a los ES recolectados en una señal que se recoge en una pantalla de visualización donde produce una imagen. Los ES ayudan a obtener imágenes superficiales que proporcionan información acerca de la composición,

topografía, conductividad eléctrica y propiedades superficiales de la muestra (Seiler, 1983; Smith y Oatley, 2004; Tare et al., 2009).

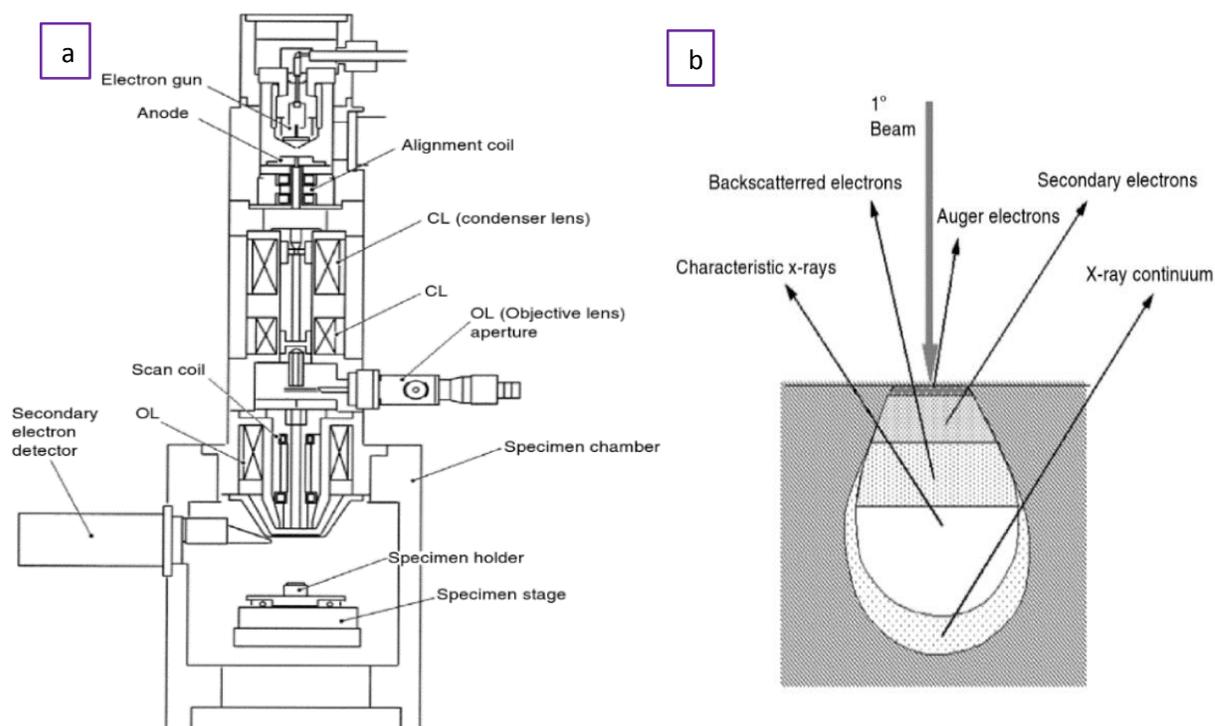


Figura 10. (a) Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido y (b) las señales de rayos X, electrones secundarios, retrodispersados, Auger y catodoluminiscencia producidas por la interacción del haz de electrones primarios con la muestra (b) (Zhou y Wang, 2007).

3.2 Difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que se emplea para determinar las estructuras cristalinas y las dimensiones de la celda cristalina de los materiales (Bunaciu et al., 2015). Además, proporciona información acerca de la distribución de electrones, disposición de los átomos en la estructura cristalina, distancia interatómica, ángulos de enlace y magnitud de las vibraciones térmicas (Warren, 1941).

Esta técnica se basa en el fenómeno de interferencia y la difracción de los rayos x monocromáticos por la red cristalina de los materiales (Bunaciu et al., 2015).

El proceso inicia con la generación de un haz de rayos X que incide sobre la muestra a un ángulo θ , una parte del haz se dispersa por la capa de átomos superficial y la otra parte se introduce hacia la segunda capa de átomos. Al superponerse los haces reflejados por la primera y la segunda capa se producen los

espectros de rayos X, y para que esto suceda, la separación de las capas, la longitud de onda y el ángulo de incidencia deben cumplir la ley de Bragg (Bunaciu et al., 2015; Stanjek and Häusler, 2004):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

Donde n corresponde a un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X (10^{-10}m), d es el espacio interplanar y θ es el ángulo de difracción, como se puede observar en la figura 11, que relaciona la longitud de onda de los rayos X con el ángulo de difracción y el espacio de la red en la muestra cristalina (Bunaciu et al., 2015; Stanjek and Häusler, 2004).

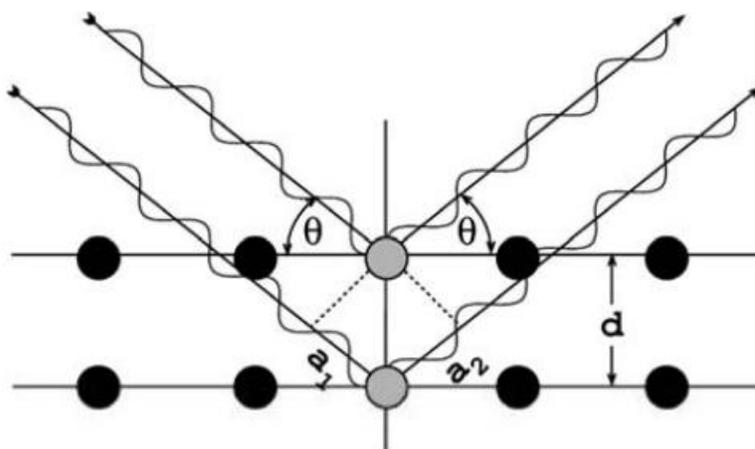


Figura 11. Ley de Bragg donde la interferencia constructiva sucede por el retraso entre las ondas dispersadas desde los planos de red adyacentes dados por $a_1 + a_2$ que corresponde a un múltiplo entero de λ (Stanjek and Häusler, 2004).

La estructura de los patrones de difracción se puede describir mediante las múltiples reflexiones de Bragg (Stanjek and Häusler, 2004). Para obtener el resultado es necesario escanear la difracción en un rango de ángulos de 2θ en todas direcciones posibles de la red del material; de ahí, surgen los picos de intensidad, por lo que la correspondencia de los picos de difracción con espacios interplanares d permitirán identificar el compuesto, lo que es posible, al comparar con patrones de referencia estándar (Bunaciu et al., 2015; Stanjek and Häusler, 2004).

3.3 Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés *atomic force microscope*) pertenece a los microscopios de sonda de barrido, emplea sondas no destructivas y se usa para obtener detalles superficiales de muestras conductoras y aislantes a una resolución sub-nanométrica (Alessandrini y facci, 2005; Binning et al, 1986; Whangbo y Magonov, 2008). El AFM es capaz de escanear o sondear átomos individuales sin dañar a la muestra, además, permite obtener información de las propiedades mecánicas como lo son la rigidez, adhesión, disipación de energía, el tiempo de contacto, las fuerzas de largo alcance, la dureza, la fuerza máxima y el módulo de elasticidad del material con una resolución alta (García and Kikut C., 2020; Gonzáles and Castellon-Uribe, 2005).

El sistema del AFM está conformado por un cantiléver con una punta, un sistema de detección de la luz de un láser, la cual, se ve reflejada por el cantiléver a un fotodetector compuesto por 4 cuadrantes, el cual, presenta una retroalimentación resultado de la diferencia de la señal de la muestra y la del fotodetector por medio de un software (figura 12). Dicha retroalimentación evita que la punta toque y dañe la muestra, cuyas fuerzas de repulsión muestra-punta son del rango de 10^{-6} a 10^{-9} N, y de esta manera se logra que la punta se mantenga a una altura y/o fuerza constante (Balke et al., 2009; Binning and Quate, 1986; García and Kikut C., 2020; Gonzáles and Castellon-Uribe, 2005; Hansma et al., 1988).

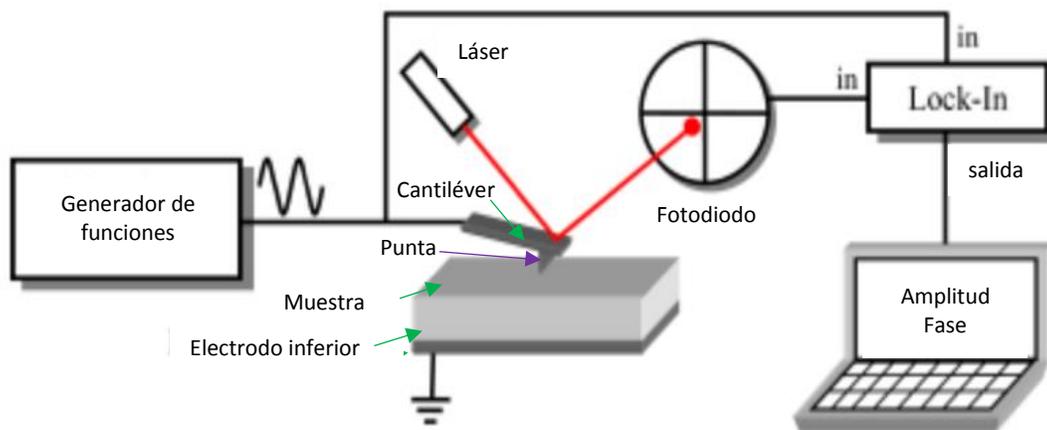


Figura 12. Diagrama esquemático de los componentes principales del microscopio de fuerza atómica (Balke et al., 2009)

El funcionamiento del AFM se basa en la interacción local entre la punta con la muestra, donde el cantiléver realiza un barrido superficial sobre la muestra; el cual, es capaz de detectar fuerzas de interacción de Van der Waals, electrostáticas y de repulsión electrónicas que surgen en distancias nanométricas. Conforme la punta se va desplazando por la superficie se producen interacciones entre la punta y la muestra provocando la deflexión en el cantiléver, las cuales son medidas en el sistema de detección mencionado (García and Kikut C., 2020; Gonzáles and Castellon-Urbe, 2005).

El AFM presenta varios modos de operación para la obtención de las propiedades superficiales: el modo de contacto, sucede cuando la punta toca a la superficie y la topografía se mide al deslizar la punta sobre la superficie, el segundo, modo *tapping* o intermitente, este es capaz de realizar la medición de la topografía tocando alternadamente la superficie de la muestra, y el modo de no contacto, se mantiene constante la frecuencia de resonancia en la punta, de modo que no existe un contacto entre la punta y la muestra (García and Kikut C., 2020; Gonzáles and Castellon-Urbe, 2005; Hansma et al., 1988).

3.4 Microscopía de fuerzas por piezorrespuesta

La microscopia de fuerza por piezorrespuesta (PFM por sus siglas en inglés *Piezorresponse force microscopy*) es una técnica de medición que emplea la microscopia de fuerza atómica. Se caracteriza por ser no invasiva usada para determinar las propiedades y dominios ferroeléctricos, donde es posible obtenerlos al aplicar un voltaje AC y reorientar el sentido del vector de la polarización mediante un voltaje DC, así como la respuesta piezoeléctrica. También, es capaz de medir a escalas micro y nanométricas las propiedades morfológicas en muestras en bulto y en películas delgadas (Hansma et al., 1988; Whangbo y Magonov, 2008; Goolsby et al., 2003; Soergel, 2011).

El PFM puede detectar las deformaciones locales de la superficie de una muestra al aplicar voltajes alternos AC, es decir, se produce un efecto piezoeléctrico inverso. El funcionamiento de la técnica suele operar en el modo contacto donde la muestra es colocada entre el electrodo inferior y un cantiléver con una punta conductora, la cual, se le aplica una diferencia de potencial y es empleada como nanoelectrodo superior móvil (figura 12) (Balke et al., 2009; Goolsby et al., 2003; Soergel, 2011).

La punta sondea la superficie y produce deformaciones locales en la muestra. Dichas deformaciones pueden tener lugar en cualquier dirección provocando la deflexión, el pandeo o la torsión del cantiléver, donde la deflexión es consecuencia de una deformación fuera del plano provocado por un cambio en

espesor de la muestra, mientras que el pandeo y la torsión corresponden a deformaciones en el plano que indican un desplazamiento lateral en la muestra (figura 13) (Balke et al., 2009; Soergel, 2011).

Las deformaciones provenientes del cantiléver y de la muestra son medidas a través de un sistema óptico que cuenta con un láser y un fotodiodo (detector óptico) compuesto por cuatro cuadrantes. Cuando el haz del láser se mueve en la superficie del fotodiodo este genera una señal que es transmitida hacia la computadora que le permitirá medir las deformaciones del cantiléver en las diferentes direcciones y de esta manera, se pueden visualizar los dominios ferroeléctricos, los coeficientes piezoeléctricos, así como también, determinar la interacción entre las paredes de dominio, los límites de grano y las propiedades piezoeléctricas locales (figura 12) (Balke et al., 2009; Soergel, 2011).

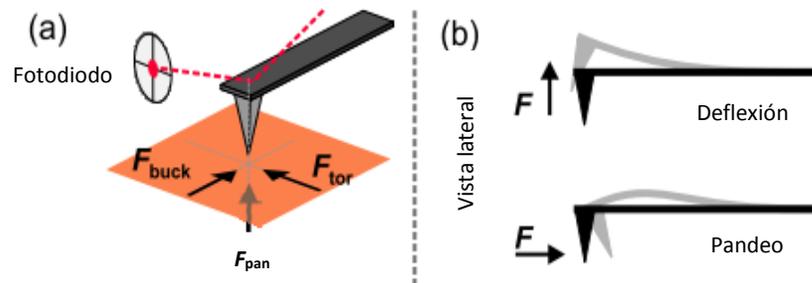


Figura 13. Movimientos del cantiléver debido a las fuerzas que actúan sobre la punta (a) donde F_{defl} conduce a la deflexión, F_{pan} al pandeo y F_{tor} a la torsión del cantiléver, y (b) vistas laterales del movimiento que realiza el cantiléver al escanear la superficie de la muestra (Soergel, 2011).

3.5 Permittividad dieléctrica

Dentro de la fenomenología de la ferroelectricidad se encuentra la teoría de transiciones de fase de Landau, la cual, consiste en una explicación termodinámica para el comportamiento de un cristal ferroeléctrico, en la que involucra la energía libre de Landau (F) en una dimensión en función de la polarización (P) y la temperatura (T) (Uchino, 2018):

$$F(P, T) = \left(\frac{1}{2}\right) \alpha P^2 + \left(\frac{1}{4}\right) \beta P^4 + \left(\frac{1}{6}\right) \gamma P^6 \quad (11)$$

Donde α , β y γ dependen de la temperatura en el intervalo en el cual, el material está en sus estados ferroeléctricos y paraeléctricos; sin embargo, para el siguiente cálculo se considera que sólo la α dependa de la temperatura, ya que la polarización espontánea y la energía libre deben ser cero en un estado

paraeléctrico a cualquier temperatura mayor a la T_c ; por lo tanto, para un estado ferroeléctrico, la energía libre debe ser menor que cero, por lo que, de la ecuación anterior, el término en P^2 debe ser negativo para dar estabilidad al estado polarizado para obtener (Uchino, 2018):

$$\alpha = \frac{(T - T_0)}{\epsilon_0 C} \quad (12)$$

Donde C es la constante de Curie-Weiss, T_0 la temperatura de Curie y ϵ_0 la permitividad del vacío, en el cual α depende de la temperatura, sin embargo, en ausencia de un campo aplicado, ocurren dos casos de transiciones de fase ferroeléctrica.

En el caso I o de primer orden la polarización espontánea va de manera discontinua a cero. Para el caso II también denominado transición de segundo orden, la polarización va de manera continua a cero con el incremento de la temperatura donde $T_c=T_0$ y la permitividad es finita a T_c ; por lo tanto, se cumple que la permitividad relativa ϵ se calcula como (Uchino, 2018):

$$\epsilon = \frac{C}{(T - T_0)} \quad (13)$$

Un capacitor es un dispositivo capaz de almacenar carga eléctrica, constituido, en su forma más simple, por dos placas metálicas paralelas conductoras con una superficie A separadas a una distancia d por un material dieléctrico.

Al aplicar una diferencia de potencial entre las placas, éstas adquieren una carga de igual magnitud y de signo opuesto. Al incrementar el voltaje (V) la carga (Q) almacenada en las placas será directamente proporcional.

La capacitancia de un capacitor está dada por la siguiente expresión (Serway, 2013):

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (14)$$

Para un capacitor ideal con una densidad de carga superficial $\sigma = Q/A$, el campo eléctrico entre las placas resulta está dada por (Serway, 2013):

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{Q}{\epsilon_0 A} \quad (15)$$

Asumiendo que el campo entre las placas es uniforme y la magnitud de la diferencia de potencial entre las placas es Ed , se obtiene (Serway, 2013):

$$\Delta V = Ed = \frac{Qd}{\epsilon_0 A} \quad (16)$$

Así, sustituyendo la ecuación anterior en la capacitancia se deriva la siguiente expresión para un capacitor donde el dieléctrico es el vacío (Serway, 2013):

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{Q}{Qd/\epsilon_0 A} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (17)$$

Donde A es el área de las placas, d la separación entre ellas, ϵ_0 es la constante de proporcionalidad o permitividad eléctrica del vacío con valor 8.85×10^{-12} F/m y el campo eléctrico entre las placas será V/d . Cuando el dieléctrico es un material diferente del vacío, se deberá sustituir el valor de la permitividad correspondiente, esto es ϵ_0 y la expresión se transforma en $C \frac{\epsilon A}{d}$. Conociendo los valores del área, de la separación entre las placas y la capacitancia, es posible obtener el valor de la permitividad del material dieléctrico.

3.6 Caracterización ferroeléctrica

El sistema Precision LC de Radiant Technologies fue empleado para determinar las propiedades ferroeléctricas de los cerámicos BLGFO como se describe en el apartado 4.1.2.4. Este equipo permite obtener ciclos de histéresis, la polarización espontánea (P_s), polarización remanente (P_r) y el campo

coercitivo (E_c) (Jin et al., 2014; Uchino, 2018). El equipo es una versión moderna del circuito original llamado Sawyer-Tower como el que se muestra en la figura 14.

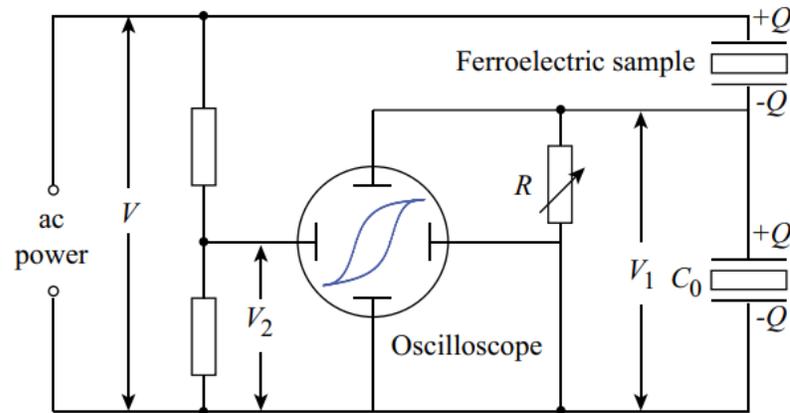


Figura 14. Esquema del circuito Sawyer-Tower (Jin et al., 2014).

3.7 Elipsometría espectroscópica

La elipsometría espectroscópica es una técnica que emplea luz polarizada para determinar las propiedades ópticas de superficies y películas delgadas. Esta técnica mide el cambio que sufre la luz polarizada al reflejarse en una muestra, donde luz linealmente polarizada se vuelve elípticamente polarizada. Generalmente, se trabaja en la región UV-Vis.

La elipsometría una técnica conocida por su alta precisión y sensibilidad. Permite determinar el espesor con resolución de 0.1 \AA , así como la medición directa del índice de refracción n y el coeficiente de extinción k , las llamadas constantes ópticas. Las mediciones se realizan en unos segundos y es posible medir desde una sola interfaz hasta sistemas en multicapa (Fujiwara, 2007; Figueroa et al., 2010).

En elipsometría espectroscópica la determinación de las propiedades ópticas y los espesores se lleva a cabo midiendo la relación de amplitudes (Ψ) y la diferencia de fase (Δ) entre las ondas polarizadas p y s para cada energía del fotón $h\nu$ (o longitud de onda λ). El ángulo de incidencia depende de las propiedades ópticas de las muestras; en semiconductores, por ejemplo, el ángulo se encuentra entre $70\text{-}80^\circ$ (Fujiwara, 2007).

Otros de los componentes del elipsómetro son el retardador y el compensador los cuales permiten cambiar a conveniencia el estado de polarización del haz incidente. Finalmente, el instrumento cuenta con

un detector utilizado para la medición de los componentes espectrales de la luz reflejada en la muestra (Figuroa et al., 2010) (figura 15).

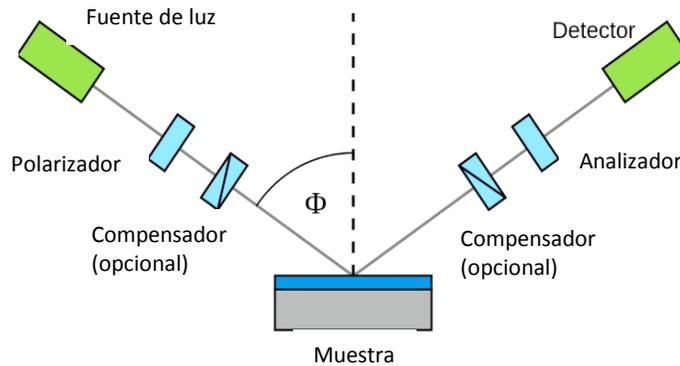


Figura 15. Esquema de los componentes de un elipsómetro

El análisis de datos requiere de la construcción de un modelo óptico a partir del análisis de datos, el cual, se emplean diversos modelos teóricos o matemáticos que simulan las propiedades ópticas del material en estudio. Los modelos más comunes son el de Cauchy u osciladores de Gauss, osciladores Tauc-Lorentz y aproximación de medio efectivo para materiales dieléctricos, semiconductores y conductores. Buscando que los resultados experimentales y el modelo lleguen a la mejor coincidencia se emplea un ajuste de mínimos cuadrados para así el juego de parámetros que generen las propiedades físicas buscadas tales como, las constantes ópticas, los espesores de las películas, la rugosidad, etc.

Capítulo 4. Metodología

En este capítulo se describe la metodología empleada para la síntesis de los cerámicos BFO y BLGFO. Se describe, también el proceso de la preparación de los blancos de BLGFO y SRO. Se describe, además, el método empleado en el depósito de películas BLGFO por la técnica de erosión iónica asistida por magnetron en RF.

4.1 Reacción en estado sólido

La síntesis por reacción en estado sólido, conocida también como “método cerámico”, es una técnica de preparación tradicional para la obtención de cerámicos de compuestos químicos termodinámicamente estables. Generalmente para lograr la síntesis es necesario elevar a temperaturas altas >1300 K (1026.8°C), la mezcla de reactivos (Santos, 2004). Una ventaja que presenta este método es la posibilidad de preparación de óxidos mixtos como lo son las perovskitas, sin embargo, el compuesto resultante puede carecer de homogeneidad debido a que la reacción entre los óxidos precursores requieren de un proceso de mezclado mecánico muy estricto y de altas temperaturas (Santos, 2004).

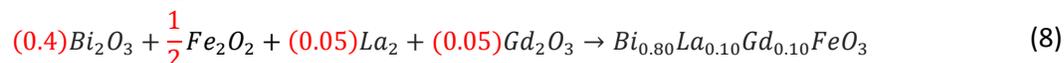
El proceso de obtención parte de la molienda de los precursores o reactivos sólidos en un mortero o en un molino de bolas en un medio húmedo para lograr una mejor homogenización. Posteriormente la mezcla se calcina para provocar una reacción química entre los materiales precursores (permite la interdifusión). Finalmente, se compacta mediante proceso de prensado y de sinterizado. Para medidas eléctricas se colocan electrodos para realizar la caracterización del material (Deng et al., 2016; Santos, 2004).

4.1.1 Método de preparación de los cerámicos BFO y BLGFO

Los cerámicos $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (BLGFO) fueron preparados y sintetizados por el método de reacción en estado sólido. Las composiciones $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ se prepararon a partir de los reactivos de Sigma Aldrich: Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 y Gd_2O_3 con una pureza de 98%, 99%, 99.9% y 98% respectivamente. La reacción para la obtención de BFO es la siguiente:



Se prepararon tres composiciones diferentes del cerámico $Bi_{1-x}La_xGd_xFeO_3$ fijando el lantano al 10% y variando el Gd con $x=0.05, 0.10$ y 0.15 , las reacciones se presentan a continuación:



Para la síntesis de las composiciones anteriores se realizó la molienda de los materiales en un mortero de ágata durante 2h en acetona como medio líquido y 1h sin medio. Posteriormente, se calcinaron en un crisol de alúmina a $800^\circ C$ por 2 h. Una vez concluido el calcinado y enfriado (a temperatura ambiente), el material se volvió a moler durante 15 min. Este procedimiento se realizó únicamente para obtener pastillas para realizar mediciones estructurales, ferroeléctricas, dieléctricas y morfológicas del material en bulto.

A continuación, se pesaron 0.15 g de los polvos de $Bi_{1-x}La_{0.10}Gd_xFeO_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$) en una balanza Ohaus Corporation (USA) modelo AX 124/E. Se colocaron en un troquel de 2 pulgadas modelo YY-15S, y, el polvo se prensó a 1.20 Toneladas para conseguir las pastillas. Posteriormente, las pastillas se colocaron en un soporte de alúmina y se les aplicó un tratamiento térmico a $830^\circ C$ durante 2 h en un horno modelo Furnace Thermolyne 48000. En la figura 16 se representa el proceso de sintetizado de las muestras.



Figura 16. Esquema de la ruta para la preparación de las cerámicas $Bi_{1-x}La_{0.10}FeO_3$ (BLFO) y $Bi_{1-x}La_{0.10}Gd_xFeO_3$ (BLGFO) por reacción en estado sólido.

4.1.2 Parámetros experimentales del cerámico BLGFO

4.1.2.1 Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido

Se realizó el análisis morfológico de los cerámicos BLFO y BLGFO por medio del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300 (SEM) en la unidad de nanocaracterización CNYN-UNAM. Para ello se fracturó una muestra a la mitad, después de haber realizado el tratamiento térmico a 830°C. Las mediciones se llevaron a cabo con voltajes de aceleración de 20 kV y 15 kV para BLFO y BLGFO respectivamente con resoluciones de 1 μm y 5 μm para todas las cerámicas.

Se realizó un conteo de 100 partículas para determinar el tamaño promedio de las mismas a partir de las micrografías, con resolución de 10 μm , mediante el programa ImageJ.

4.1.2.2 Caracterización estructural por difracción de rayos x

Para determinar las características de la red cristalina y las posibles fases se cristalinas presentes en las cerámicas BLFO y BLGFO se realizaron medidas de difracción de rayos X sobre los polvos, después del tratamiento térmico, como se detalla en el apartado 4.1.1. Para este propósito, se utilizó un difractómetro de rayos X Panalytical X'pert PRO MRD (XRD) con cuna tipo euleriana, que emplea una línea de $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), con paso de 0.02° en un intervalo de barrido de 2θ de 10° a 70° .

4.1.2.3 Caracterización dieléctrica

Para poder determinar la caracterización dieléctrica se realizó una preparación adicional a las pastillas cerámicas, a las cuales, se les colocó pintura de plata sobre las caras opuestas. Posteriormente, se colocaron en una parrilla de calentamiento AREC Heating Magnetic Stirrer VELD SCIENTIFICA a 200°C por 5 minutos para secar la pintura. Una vez seca la pintura de plata, se realizó un tratamiento térmico a 277°C durante 30 minutos en una mufla Furnace Thermolyne 1400 como se muestra en la figura 18.

El análisis dieléctrico se empleó para determinar la permitividad y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura a diferentes frecuencias utilizando el equipo Hewlett Packard LCR 4284A del laboratorio de caracterización eléctrica y magnetoeléctrica del departamento de Materiales Avanzados del CNyN-UNAM.

Para todos los cerámicos se aplicó un barrido de temperatura con una rampa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura final de 500°C a diferentes frecuencias 5×10^4 Hz, 1×10^5 Hz, 5×10^5 Hz y 1×10^6 Hz.

4.1.2.4 Caracterización ferroeléctrica

Para el análisis ferroeléctrico se utilizó el procedimiento antes descrito en el apartado 4.1.2.3. Este procedimiento se describe gráficamente en la figura 17. Se determinaron las propiedades ferroeléctricas a través de ciclos de histéresis de Polarización vs Campo eléctrico (Polarización en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ vs Campo eléctrico en V) por medio de un histerómetro marca Radiant Technology. A todas las cerámicas se les aplicó un voltaje de 50 V a temperatura ambiente. Estas medidas se llevaron a cabo en el laboratorio de caracterización eléctrica y magnetoeléctrica del departamento de Materiales Avanzados del CNyN-UNAM.

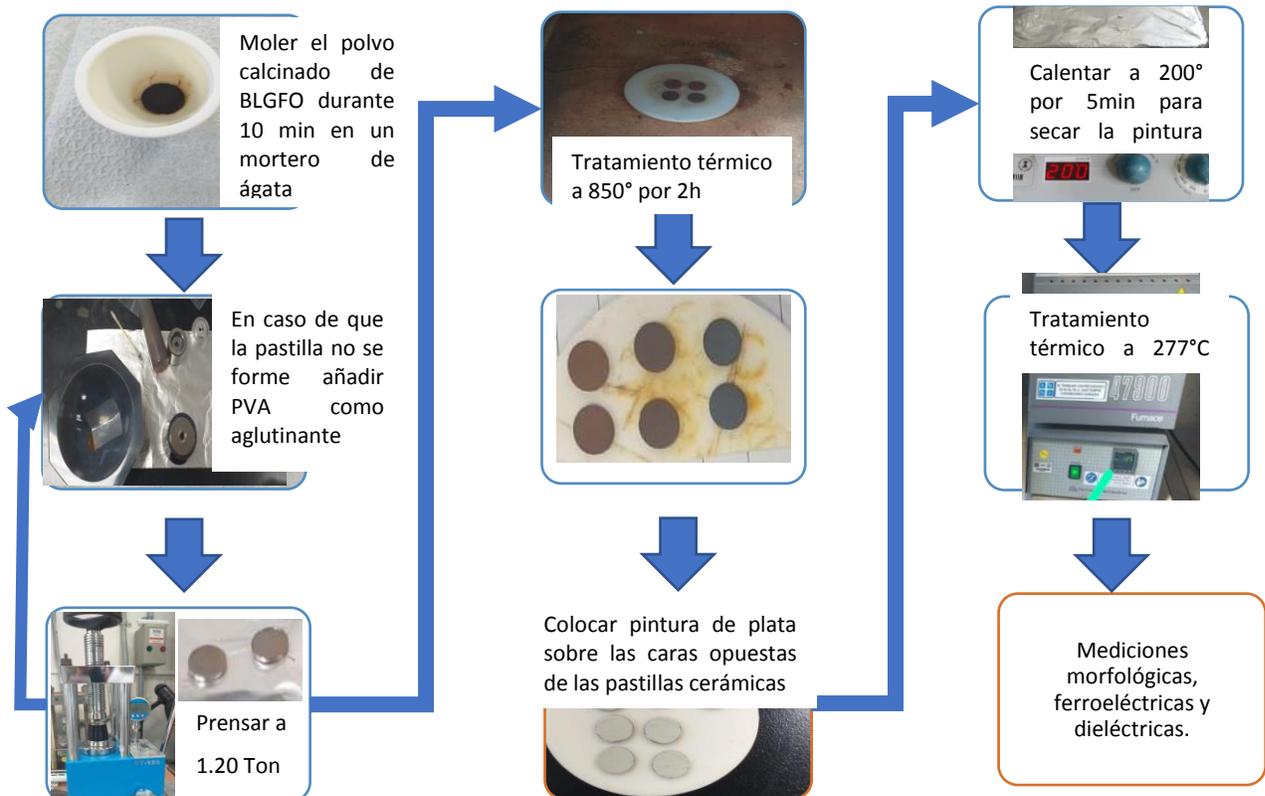


Figura 17. Diagrama de preparación de las pastillas cerámicas BLFO y BLGFO para caracterización morfológica, estructural, dieléctrica y ferroeléctrica.

4.2 Materiales para el depósito de películas delgadas

A continuación, se describen los procedimientos de preparación de los materiales que se emplearon como blancos para el depósito del BLFO, y los parámetros experimentales del depósito de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO/ITO.

4.2.1 Crecimiento de películas delgadas

Se realizó el depósito de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO/ITO, donde la película de SrRuO₃ (SRO) fungió como electrodo inferior y el óxido de indio y estaño (ITO) que es una película conductora transparente, como electrodo superior. Para el depósito se utilizó la técnica de erosión iónica con magnetrón de radiofrecuencia utilizando gas de argón (Ar). La cámara de vacío se mantuvo a una presión base 5×10^{-5} Torr.

4.2.1.1 Parámetros experimentales del BLGFO: síntesis del cerámico, fabricación del blanco y depósito

El blanco de $Bi_{0.85}La_{0.10}Gd_{0.05}FeO_3$ se sintetizó a partir de los precursores de Sigma Aldrich (antes mencionados en la sección 4.1.1): Bi₂O₃, Fe₂O₃, La₂O₃ y Gd₂O₃ con purezas de 98%, 99%, 99.9% y 98%, respectivamente. Se molieron en un mortero de ágata durante 2 h, posteriormente se colocaron en una solución de 300 ml de alcohol isopropílico en agitación a 400 RPM durante 24h. Se molió una vez más durante 1 h y sometió a una calcinación a 800°C por 2h. A continuación, se colocó en un troquel de 2 pulgadas de diámetro y se prensó con una presión de 45 mega pascales (mPa). Finalmente, se sometió a un tratamiento térmico a 830°C durante 2 horas en un horno modelo Furnace Thermolyne 48000 para obtener el blanco como se observa en la figura 18.

El diagrama de flujo para la obtención del blanco de BLGFO se muestra a en la figura 19. A partir de este blanco se depositaron 4 películas de BLGFO sobre sustratos de Si/SiO₂/SRO, variando el tiempo de depósito entre 10 min, 15 min, 20 min y 30 min. La distancia de trabajo blanco-sustrato fue de 4 cm, con una presión de Ar de 30 mTorr, a una temperatura de 650°C y una potencia de radiofrecuencia de 150W.



Figura 18. Blanco $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ sinterizado a 830°C (después del tratamiento térmico).



Figura 19. Diagrama de preparación del blanco BLFO para el depósito de películas delgadas.

4.2.1.2 Parámetros experimentales del SRO: síntesis del cerámico, fabricación del blanco y depósito en película delgada

El blanco de SrRuO_3 , se fabricó a partir de los precursores de Sigma Aldrich: Ru_2O_3 y Sr_2O_3 , con purzas de 98%, 99%, respectivamente. El procedimiento de preparación de blanco del SRO fue el mismo que el del BLGFO y se ilustra en la figura 19. Se utilizó en un troquel de 2 pulgadas de diámetro y se prensó a una presión de 45 mPa y se sinterizó a 850°C durante 2 horas en un horno modelo Furnace Thermolyne 48000. El resultado se muestra en la figura 20.

La película de SRO se depositó sobre sustratos de Si (100) con una distancia blanco-sustrato de 5 cm, una presión de Ar de 20 mTorr a 500°C durante 20 minutos y una potencia de trabajo en radiofrecuencia de

100W. Se realizaron 5 depósitos de SRO, uno para determinar la estructura cristalina y 4 para depositar el del BLGFO a diferentes tiempos.



Figura 20. Blanco de SrRuO_3 sinterizado a 850°C

4.2.1.3 Depósito del ITO

El blanco de ITO fue comprado a la compañía Materials Research Corporation, y su composición química es In_2O_3 : 10% mol: SnO_2 al 99.99% de pureza de acuerdo con las especificaciones de fábrica. El ITO se depositó sobre la heteroestructura de $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SRO}/\text{BLGFO}$ con una distancia blanco-sustrato de 5 cm, presión de Ar de 4 mTorr, tiempo de depósito de 15 minutos a 300°C y 20W de potencia de trabajo de radiofrecuencia (Tuna et al, 2010). Se depositaron 4 películas delgadas para obtener la configuración $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SRO}/\text{BLGFO}/\text{ITO}$ como se muestra a continuación en la figura 21.

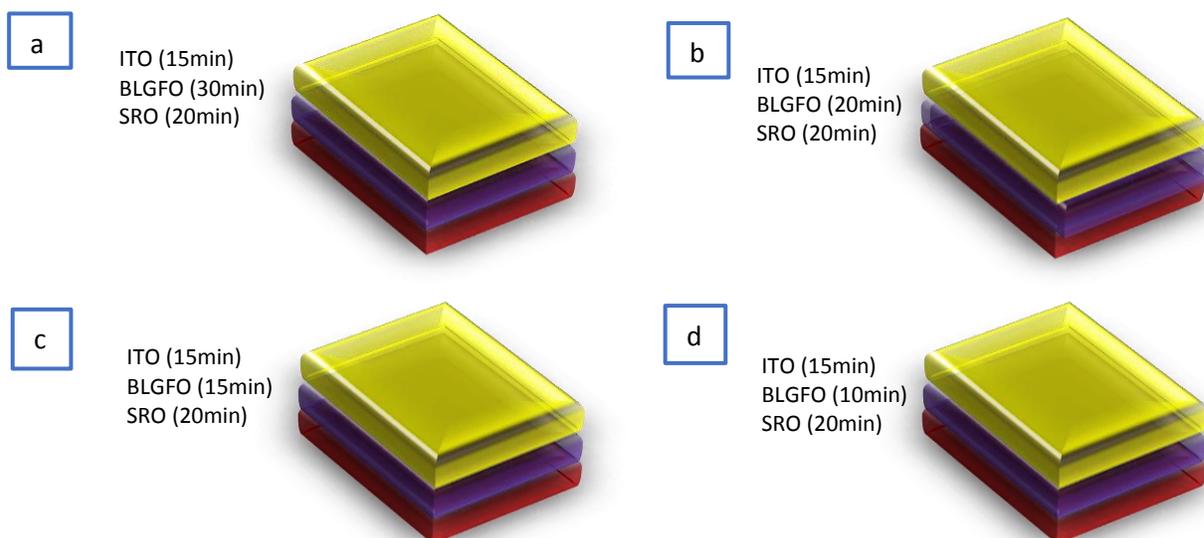


Figura 21. Heteroestructuras obtenidas por la técnica de erosión iónica variando el tiempo de depósito del BLGFO a) 30min, b) 20 min, c) 15 min y c) 10 min.

4.3 Caracterización de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO y Si/SRO/BLGFO/ITO

4.3.1 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido

Se realizó el análisis morfológico de las películas delgadas de Si/SiO₂/SRO/BLGFO/ITO por microscopía electrónica de barrido utilizando el equipo JEOL JSM-5300 en la Unidad de Nanocaracterización CNyN-UNAM. Las mediciones se llevaron a cabo a 15 kV de voltaje de aceleración con resoluciones de 0.5µm y 1µm.

4.3.2 Caracterización cristalográfica

La identificación de las fases cristalinas de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO/ITO se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X y las mediciones fueron realizadas en un difractómetro Panalytical AERIS a 40kV y 15 mA que emplea una línea de K α del Cu con paso de 0.02° en un intervalo de barrido de 2 θ de 10° a 70°.

4.3.3 Caracterización por microscopía de fuerza atómica (AFM) y piezofuerza (PFM)

Los estudios de topografía superficial, respuesta piezoeléctrica, dominios y conmutación ferroeléctrica de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO, se realizaron con el microscopio de fuerza atómica Park System modelo SPM-XE 70, en la Unidad de Nanocaracterización CNyN-UNAM. Para estos estudios, se les colocó a todas las películas un punto de plata para asegurar el contacto con el electrodo inferior.

El análisis de las imágenes de AFM-PFM se llevó a cabo mediante el programa Gwyddion, para determinar la topografía, los dominios ferroeléctricos, mientras que los ciclos de histéresis ferroeléctricos y piezoeléctricos se determinaron mediante el programa MatLAB.

A partir de las imágenes de topografía de las películas Si/SiO₂/SRO/BLGFO a diferentes tiempos de depósito se realizó un conteo de 100 granos para determinar el tamaño de grano promedio, así como la desviación estándar por medio de programa ImageJ.

4.3.4 Caracterización ferroeléctrica

Los ciclos de histéresis P/E ($\mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{kV}/\text{cm}$) de las heteroestructuras se obtuvieron en un histerómetro marca Radiant Technology. Se les aplicaron a las películas los siguientes voltajes a temperatura ambiente: 0.01V, 0.02V, 0.25V, 0.5V, 0.75V, 1V, 5V, 10v y 15V. Estas medidas se llevaron a cabo en el laboratorio de caracterización eléctrica y magnetoeléctrica del departamento de Materiales avanzados del CNyN-UNAM.

4.3.5 Caracterización óptica por elipsometría espectroscópica

Las mediciones ópticas de las películas Si/SiO₂/SRO/BLGFO se realizaron en un espectro-elipsómetro *in situ* VASE M-2000 de J. A. Woollam Co en el laboratorio de espectroscopia y caracterización óptica del Departamento de Materiales Avanzados del CNyN-UNAM.

El análisis de datos elipsométricos se realizó mediante el software Complete EASE. Las propiedades ópticas se modelaron mediante el modelo de osciladores clásicos y se ajustaron por la técnica de mínimos cuadrados. De esta forma se obtuvieron el grosor de la película, la absorbancia en un rango de longitud de onda de 300 a 750 nm, y a partir de ésta la banda prohibida directa e indirecta para los sistemas Si/SiO₂/SRO/BLGFO.

Capítulo 5. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los cerámicos $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ con $x = 0.05, 0.10, 0.15$, obtenidos experimentalmente. Se realizó difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido, caracterización dieléctrica, caracterización ferroeléctrica, la heteroestructura $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SRO}/\text{BLGFO}/\text{ITO}$ se caracterizó por medio de XRD, topográficamente, ferroeléctrica y ópticamente.

Se analizan, en este apartado los resultados de 3 muestras cerámicas de BLGFO, a partir de los cuales, se seleccionó la más apropiada para realizar los depósitos en películas delgadas y, posteriormente la configuración en heteroestructura $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SRO}/\text{BFO}/\text{ITO}$.

5.1 Caracterización de los cerámicos BLFO y BLGFO

5.1.1 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (MEB)

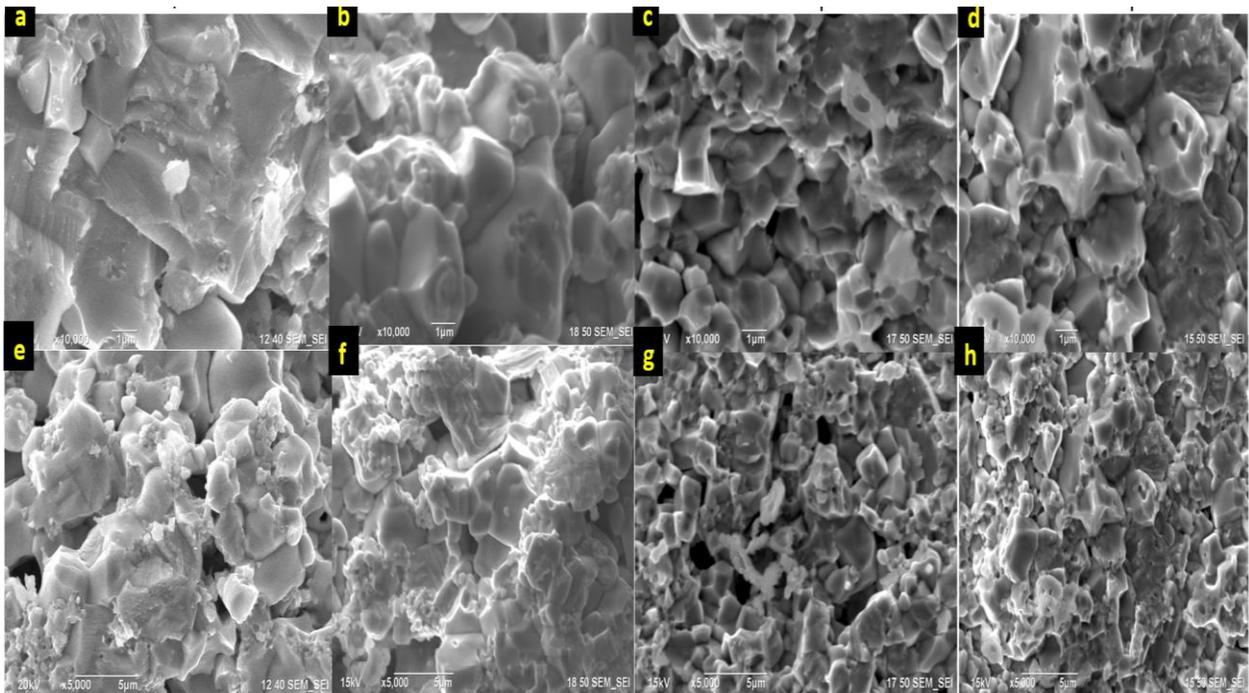


Figura 22. Micrografías del MEB de las cerámicas (a,e) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b,f) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$, (c,g) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d,h) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$.

En la figura 22 se presentan las micrografías obtenidas por MEB, donde la figura 22 a y e corresponden al $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ que funge como muestra de referencia de BFO dopada únicamente con La. Las figuras 22 b y f corresponden al $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$, c y g al $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y d y h al $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$.

En las micrografías se observa que la estructura es más definida con la adición de gadolinio. Esto puede indicar un cambio en la microestructura del cerámico. En la figura 23 se muestra la distribución de tamaño de grano de las cerámicas; donde el tamaño promedio para el $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (a), $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (b), $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ (c), y $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$ (d) fue de $3.58 \mu\text{m}$ (3580 nm), $1.80 \mu\text{m}$ (1800nm), $1.54 \mu\text{m}$ (1540 nm) y $0.56 \mu\text{m}$ (560 nm) con una desviación estándar de 0.75, 0.37, 0.36 y 0.18 respectivamente. Por lo tanto, la adición de Gd en las cerámicas tiende a reducir el tamaño de grano.

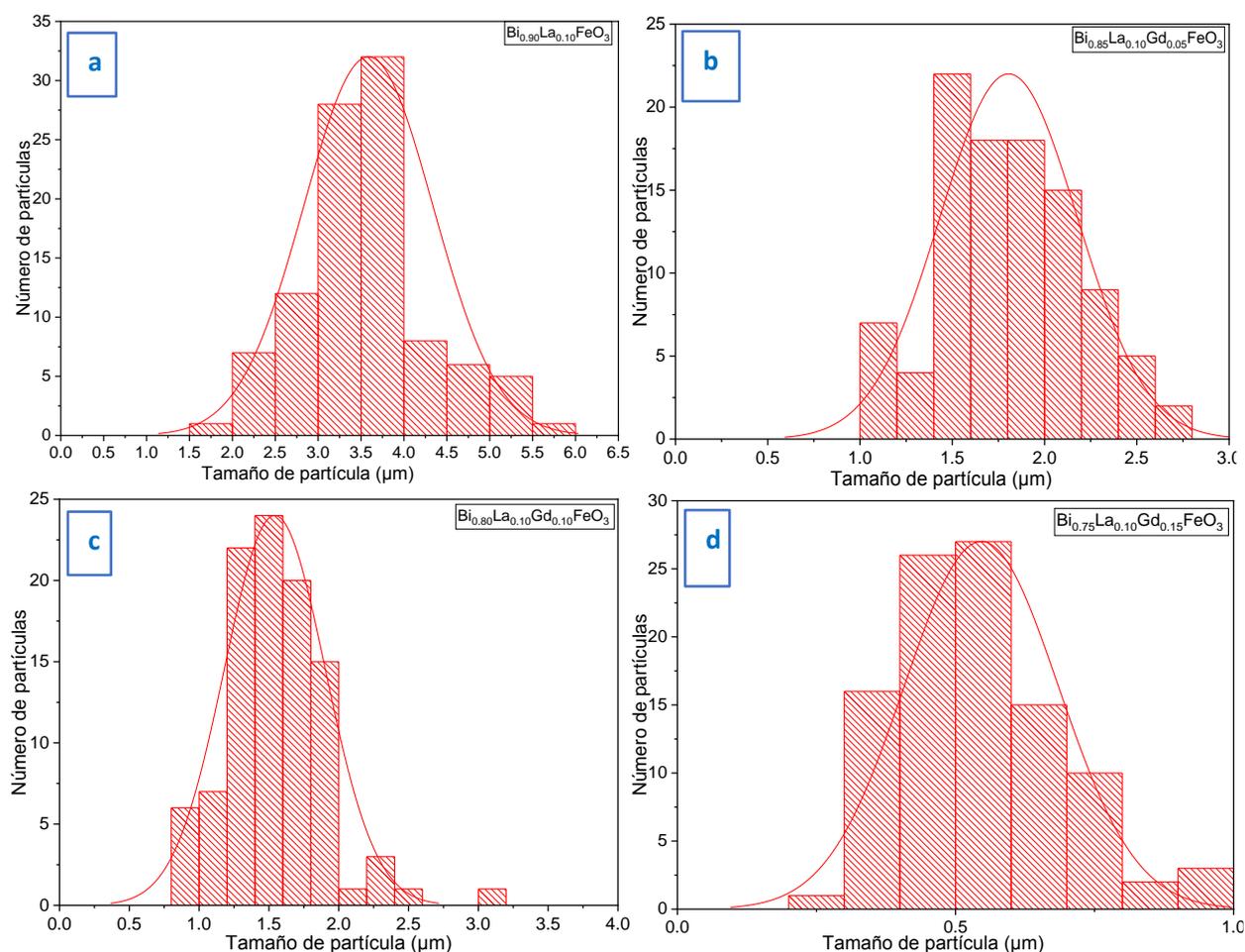


Figura 23. Distribución de tamaño de partícula de las cerámicas sinterizadas (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$.

5.1.2 Caracterización estructural del BLFO por difracción de rayos x

Los difractogramas de los polvos cerámicos correspondientes al $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$ se presentan en la figura 24. Éstos se indexaron con la ficha PDF 01-071-2494 correspondiente al BiFeO_3 . De acuerdo con los difractogramas experimentales se determinó una estructura tipo perovskita romboédrica del grupo espacial $R3c$ con picos en los ángulos 2θ en ~ 23.38 , 31.7 , 32 , 38.9 , 39.4 , 45.69 , 51.2 , 51.64 , 56.33 , 56.87 , 57.052 , 66.27 , 66.93 , 71.23 , 71.55 , 75.97 y 79.23 . En todos los difractogramas se observa la presencia de fases secundarias asociadas al $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Rojo), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (verde) y LaFeO_3 (azul). La presencia de dichas fases no afectó a la estructura romboédrica; sin embargo, con el incremento de Gd los picos de los planos (104) y (110) tienden a fusionarse para formar un solo pico ensanchado que se desplaza a un ángulo de difracción mayor; esto puede indicar un cambio estructural del compuesto.

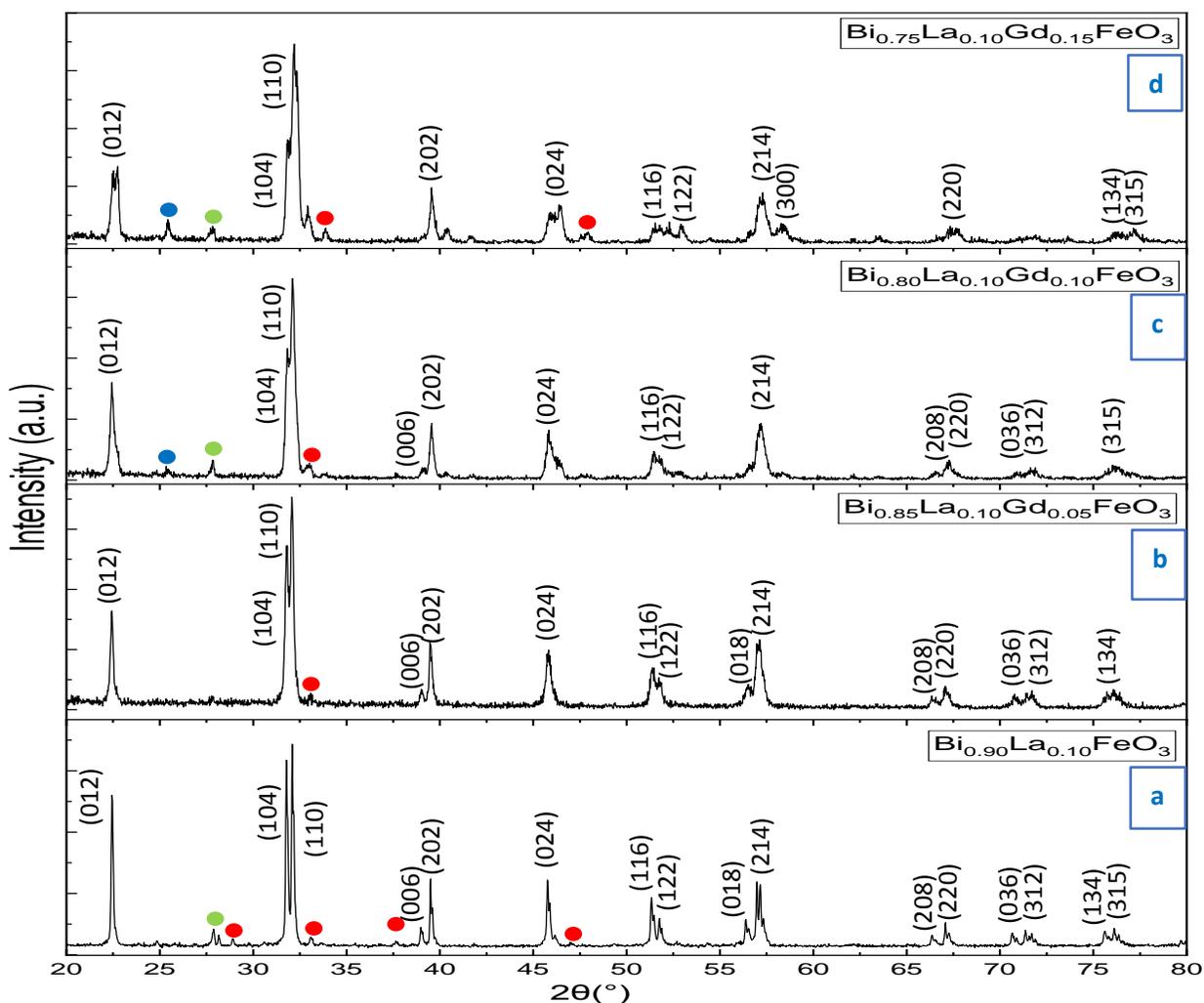


Figura 24. Difractogramas de XRD de los cerámicos (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$ y fases secundarias $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (rojo), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (verde) y LaFeO_3 (azul).

5.1.3 Permitividad dieléctrica en función de la temperatura

En la figura 25 se encuentran las gráficas de permitividad dieléctrica en función de la temperatura a diferentes frecuencias $5 \times 10^4 \text{ Hz}$, $1 \times 10^5 \text{ Hz}$, $5 \times 10^5 \text{ Hz}$ y $1 \times 10^6 \text{ Hz}$ para las cuatro muestras cerámicas $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (a), $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ (c) y $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$ (d). En la figura 25 b, c y d es notorio la alteración del comportamiento dieléctrico con la adición de Gd; la cuales, por debajo de 200° presentaron un orden de magnitud similar en la permitividad dieléctrica.

Todas las cerámicas de BLGFO presentaron una pendiente constante hasta $\sim 450^\circ$, después de esta temperatura, exhiben un aumento en la permitividad con el incremento de la temperatura, y esto puede deberse a la proximidad de la T_c en el BFO, en el cual, puede existir una transición ferroeléctrica a paraeléctrica. Sin embargo, no fue posible determinar si existía un cambio de fase en todas las cerámicas debido a las limitaciones del equipo de medición.

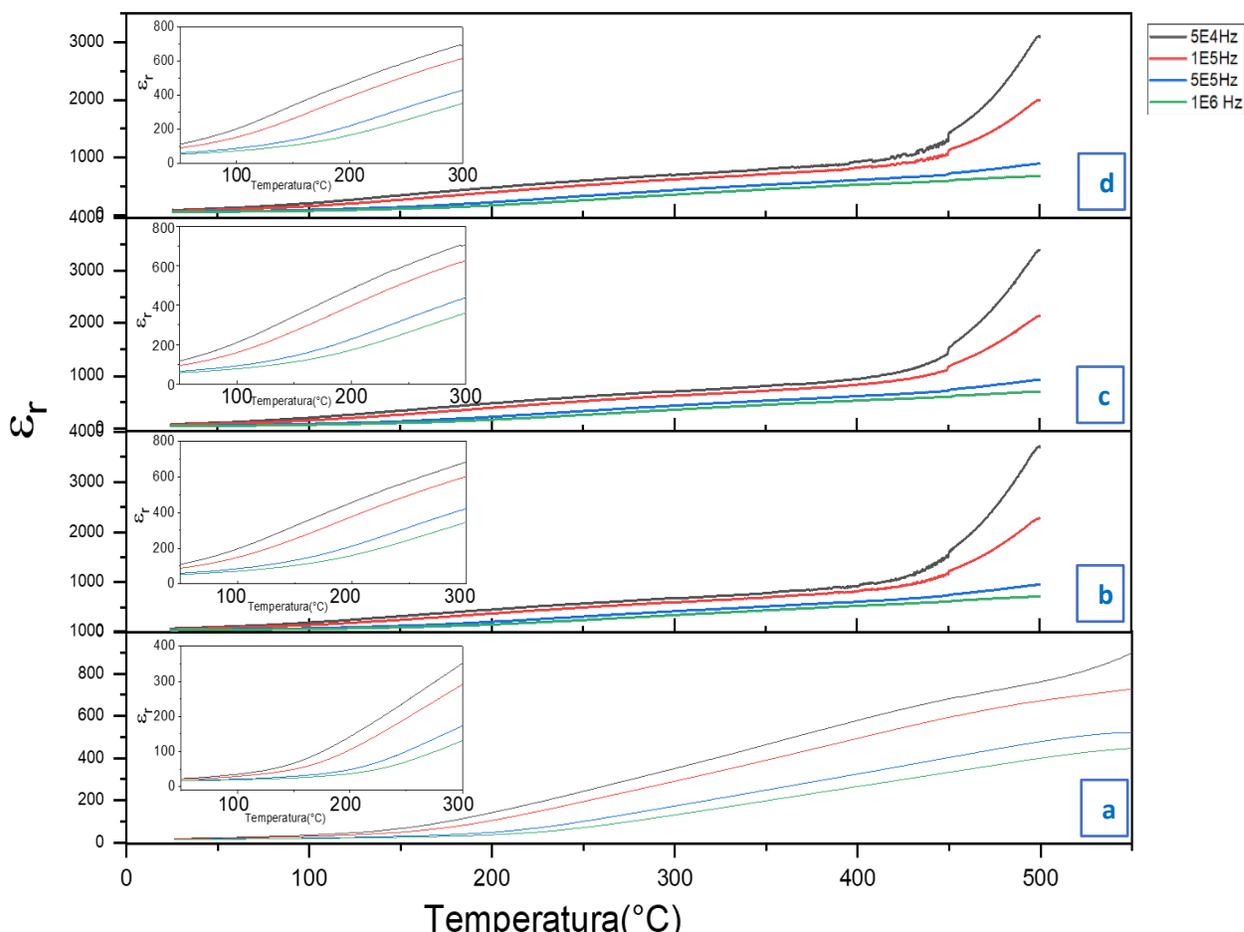


Figura 25. Variación de ϵ_r con temperatura a frecuencias fijas de las cerámicas (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$.

En la figura 26 se grafican las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$) en función de la temperatura correspondientes a $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (a), $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ (c) y $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$ (d). El incremento de Gd en las cerámicas reduce las pérdidas dieléctricas, siendo $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$ la cerámica con menores valores de $\tan \delta$.

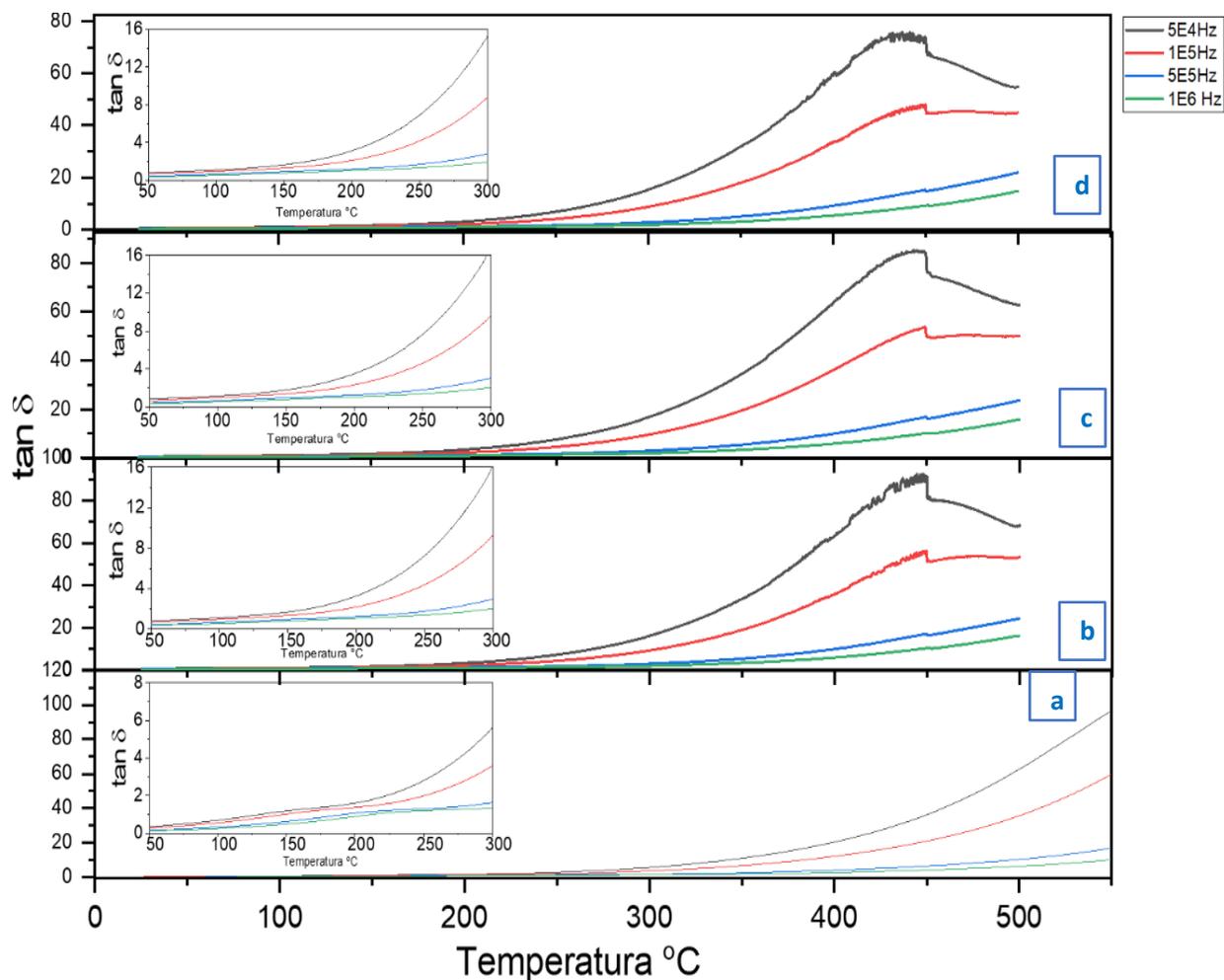


Figura 26. Variación de $\tan \delta$ con temperatura a frecuencias fijas de las cerámicas (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$.

5.1.4 Caracterización ferroeléctrica

En la figura 27 se pueden observar los ciclos de histéresis, es decir, las curvas de polarización *versus* campo eléctrico (P-E) a temperatura ambiente, tomados a 50V correspondientes a las cerámicas (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$, (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$, (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$. De los cuales, se obtuvieron la polarización remanente (P_r) y campo coercitivo (E_c) y cuyos valores se presentan en la tabla 2.

Todas las cerámicas mostraron ciclos de histéresis con saturación incompleta con altas pérdidas dieléctricas. Sin embargo, la cerámica dopada al 5% con Gd presentó un comportamiento más parecido a el material ferroeléctrico con P_r y E_c más simétricos comparado con las otras muestras con diferente contenido de Gd. De acuerdo con los valores de la tabla 2, el incremento de Gd en las cerámicas aumenta la P_r y E_c de manera considerable, en el cual, la cerámica $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$ presentó los valores más altos de P_r y E_c con ~ 58 y ~ 50 respectivamente.

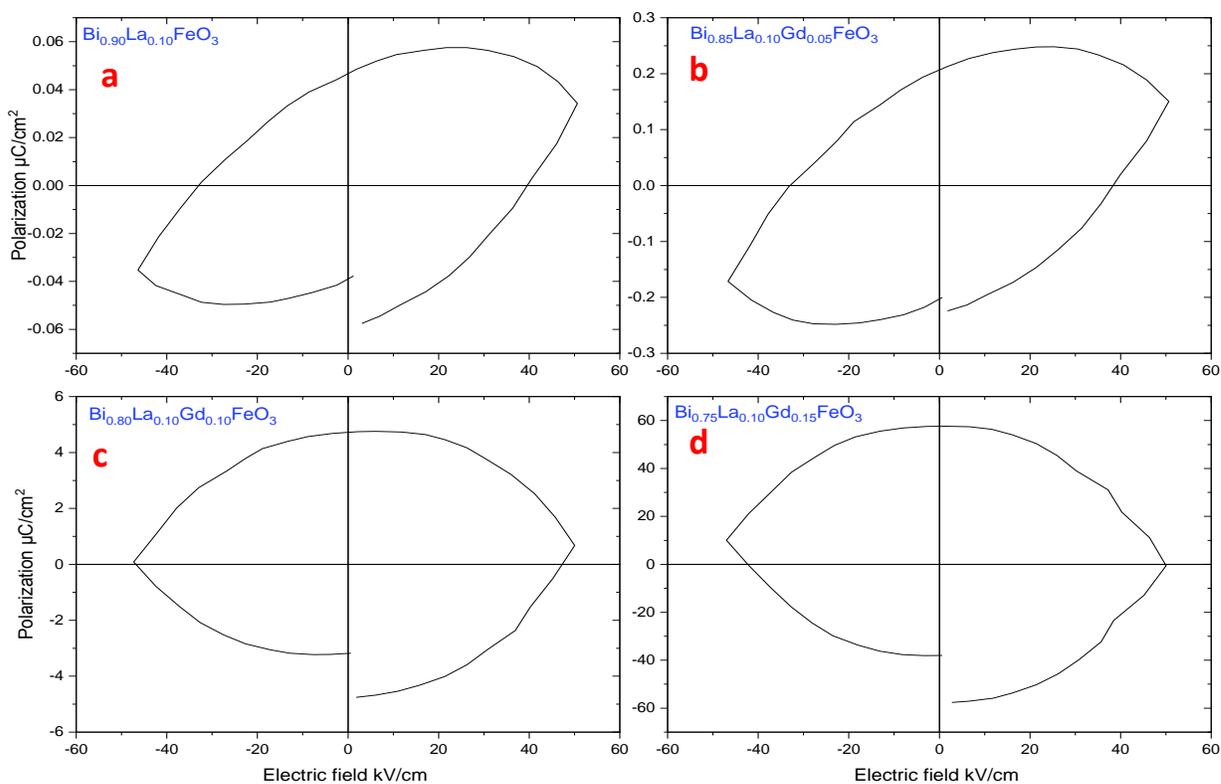


Figura 27. Ciclos P-E de las cerámicas (a) $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$ (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ (c) $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ y (d) $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$.

Tabla 2. Valores máximos de la polarización remanente y campo coercitivo del BLFO y BLGFO

Cerámico	$P_r (+\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$P_r (-\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	$E_c (+\text{kV}/\text{cm})$	$E_c (-\text{kV}/\text{cm})$
$\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$	~ 0.058	~ -0.038	~ 51	~ -47
$\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$	~ 0.24	~ -0.2	~ 51	~ -47
$\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$	~ 4.7	~ -3.2	~ 47	~ -53
$\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.15}\text{FeO}_3$	~ 58	~ -39	~ 50	~ -58

5.2 Caracterización de las películas delgadas

Con base en la caracterización del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ (BLGFO) con x : 0.05, 0.10, 0.15, se determinó que la composición con gadolinio al 0.05% puede dar mejores resultados, debido a que presentó menos fases secundarias, exhibió los valores más altos de permitividad dieléctrica a pesar de tener mayores pérdidas dieléctricas. Presentó, además una mejor respuesta ferroeléctrica. Por estas razones, se procedió a fabricar un blanco de ~ 55 g con este material, como se describe en el apartado 3.2.1.1, a partir del cual, se desarrolló la heteroestructura $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SRO}/\text{BLGFO}/\text{ITO}$.

5.2.1 Caracterización estructural del BLGFO por difracción de rayos X

Se realizaron depósitos del BLGFO sobre sustratos de Si (100) para determinar las mejores condiciones de depósito y los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación:

Tabla 3. Parámetros experimentales para el depósito de películas delgadas del BLGFO

Distancia balno-sustrato(cm)	Potencia (W)	Tiempo de depósito (min)	Temperatura (°)	Presión Ar (mT)
4	150	30	650	30
4	150	30	675	30

La caracterización estructural de las películas delgadas depositadas de $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{BLGFO}$ a 650° y 675° se realizó por la técnica de difracción de rayos X. Los difractogramas experimentales se analizaron con la base de datos X'Pert HighScore y se compararon con la ficha PDF 01-071-2494 (figura 28a) correspondiente al BiFeO_3 romboédrica. La figura 28 b presentó la estructura perovskita romboédrica con grupo espacial R3c con picos en los ángulos 2θ en $\sim 22.38, 31.72, 32.01, 39.41, 45.6, 63.50$. Mientras que en la película a 675° (figura 28d) presentó una estructura cúbica de acuerdo con la carta cristalográfica PDF 00-046-0416 (figura 28c), con grupo espacial I23, preferencialmente orientada en los planos (550) y (866). Por otro lado, en la figura 28b presentó fases secundarias correspondiente a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (círculos rojos); sin embargo, las fases secundarias se ven significativamente más reducidas en película delgada en comparación con el material en bulto.

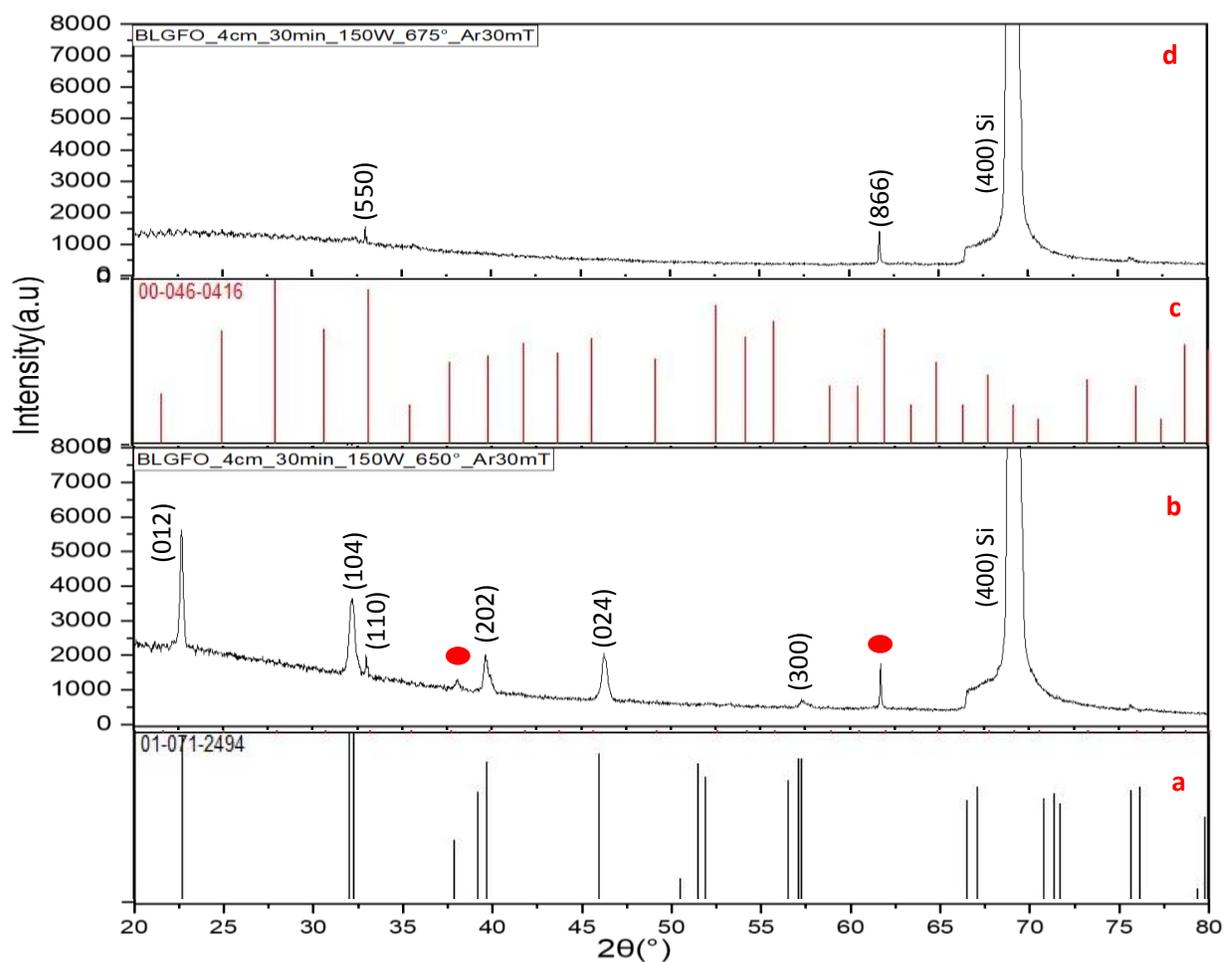


Figura 28. Difractogramas de XRD de las películas del material $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ a (b) 675° y (d) a 650° y cartas cristalográficas correspondiente al BiFeO_3 romboédrica PDF 01-071-2494 (a) y cúbica 00-046-0416 (c). Los puntos rojos indican la fase secundaria asociada a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

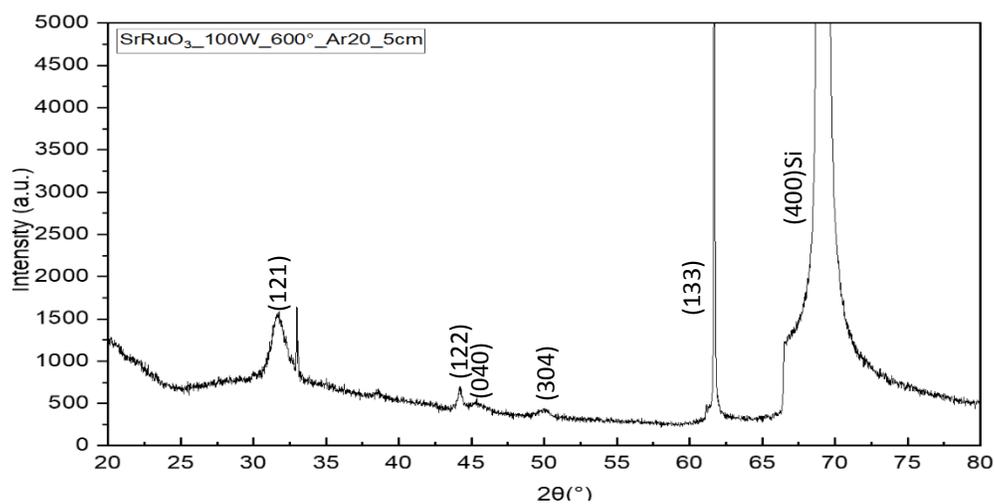


Figura 29. Difractograma de XRD del $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SrRuO}_3$.

5.2.2 Caracterización estructural del SRO por difracción de rayos X

Se realizó la caracterización por difracción de rayos X de la película Si/SiO₂/SRO, y los resultados se exhiben en la figura 29, representando una estructura ortorrómbica del grupo espacial Pnma de acuerdo con el PDF 00-043-0472, con picos en los ángulos 2θ en ~ 32.1 , 44.1 , 51.854 y 63.86 .

5.2.3 Caracterización estructural de la heteroestructura SRO/BLGFO/ITO por difracción de rayos X

Como se explicó en la sección 5.2.1, se determinó que a 650° se obtiene la estructura cristalina romboédrica del BFO. A partir de estas condiciones se realizaron depósitos en películas delgadas del BLGFO sobre sustratos de Si/SiO₂/SRO a diferentes tiempos de depósito: 10, 15, 20 y 30 minutos.

Los difractogramas experimentales se observan en la figura 30, en la cual, las películas de Si/SiO₂/SRO/BLGFO/ITO presentaron una estructura romboédrica típica de una perovskita del grupo espacial R3c de acuerdo a la carta cristalográfica PDF 01-071-2494 con parámetros de red $a \sim 5.5876$, $b \sim 5.5876$ y $c \sim 13.867$ Å. También, en la figura 30 a, se retoma el difractograma del SRO antes descrito en el apartado 5.2.2 y se compara con las heteroestructuras Si/SiO₂/SRO/BLGFO/ITO; sin embargo, los picos correspondientes al BLGFO son los predominantes.

Todas las películas exhiben dos picos intensos correspondientes a los planos (104) y (110) en las que el BLGFO presenta una orientación cristalográfica preferencial de crecimiento, sin embargo, dichos planos tienden a formar un solo pico conforme se incrementa el tiempo de depósito; en particular, en la figura 30b que corresponde a la heteroestructura Si/SiO₂/SrRuO₃/Bi_{0.85}La_{0.10}Gd_{0.05}FeO₃/ITO con tiempo de depósito de 30 min. Esto indica un posible cambio estructural entre una mezcla de fases o una fase secundaria atribuida al co-dopaje de los iones de Bi con La y Gd (ver sección 6.2.3).

Igualmente, en la figura 30 se pueden notar la presencia de fases secundarias correspondientes a Bi₂Fe₄O₉ (Rojo) y Bi₂₅FeO₄₀ (verde), la cual, desaparece, conforme incrementa el tiempo de depósito (figuras 30 b y c)

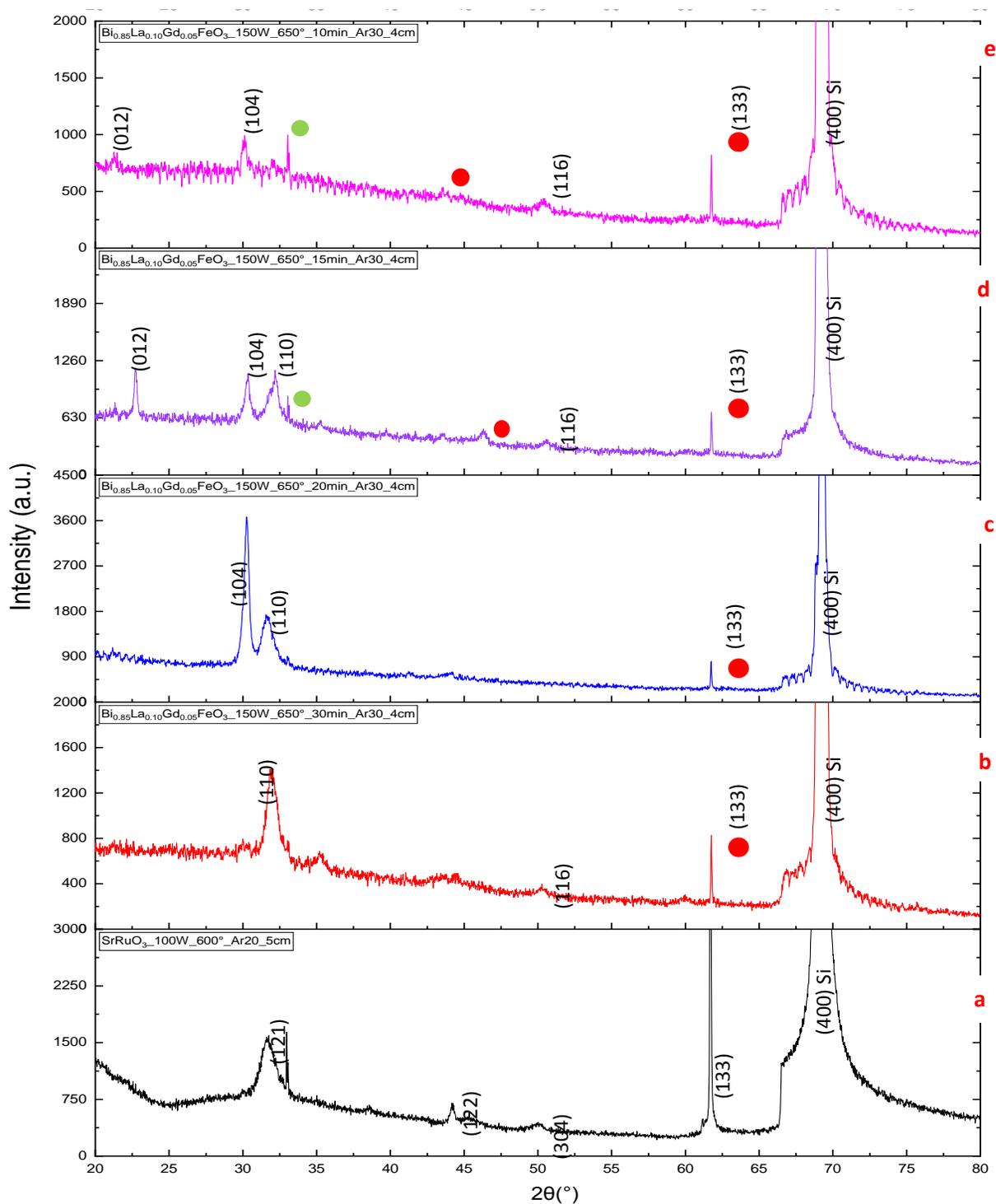


Figura 30. Difractogramas XRD del a) Si/SiO₂/SRO y la configuración Si/SiO₂/SRO/Bi_{0.85}La_{0.10}Gd_{0.05}FeO₃/ITO con tiempo de depósito b) 30min, c) 20 min, d) 15 min y e) 10 min a 650°. Los puntos rojos y verdes indican las fases secundarias asociadas a Bi₂Fe₄O₉ y Bi₂₅FeO₄₀ respectivamente.

5.3 Caracterización morfológica de la heteroestructura SRO/BLGFO/ITO por MEB

Las micrografías de SEM de la sección transversal de las heteroestructuras Si/SiO₂/SRO/BLGFO/ITO se pueden observar en la figura 31 con BLGFO a 30min y 20 min de tiempo de depósito con una resolución de 0.5μm y 1μm. El espesor promedio de cada capa se determinó mediante el programa imageJ; en el cual, el grosor del SRO fue ~258 nm, ITO de ~158 nm; mientras que la del BLGFO fue ~359 nm para la película de BLGFO de 30 min (figura 32 a, b) y ~270 nm para la película BLGFO de 20 min de depósito-depósito (figura 31 c, d).

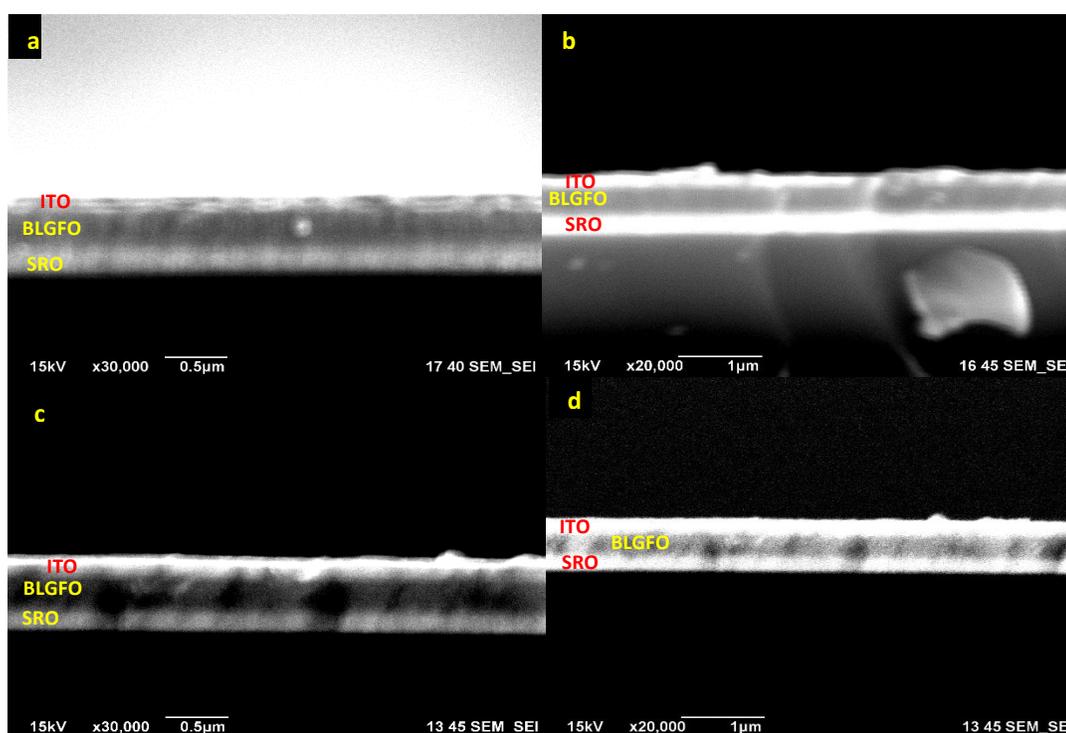


Figura 31 Micrografías de la sección transversal de la heteroestructura Si/SRO/BLGFO/ITO con BLGFO a (a,b) 30 min y (c,d) 20 min de depósito.

5.4 Caracterización de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO POR AFM

El análisis topográfico se realizó en la superficie de la película de BLGFO de la heteroestructura de Si/SiO₂/SRO/BLGFO en una superficie de 7 x 7μm² como se puede observar en la figura 32, para capas depositadas a 30 (a), 20 (c), 15 (e) y 10 min (g); las cuales, presentaron una rugosidad de 9.97 nm, 8.23 nm, 6.70 nm y 1.69 nm respectivamente. La diferencia se atribuye a la variación del tiempo de depósito.

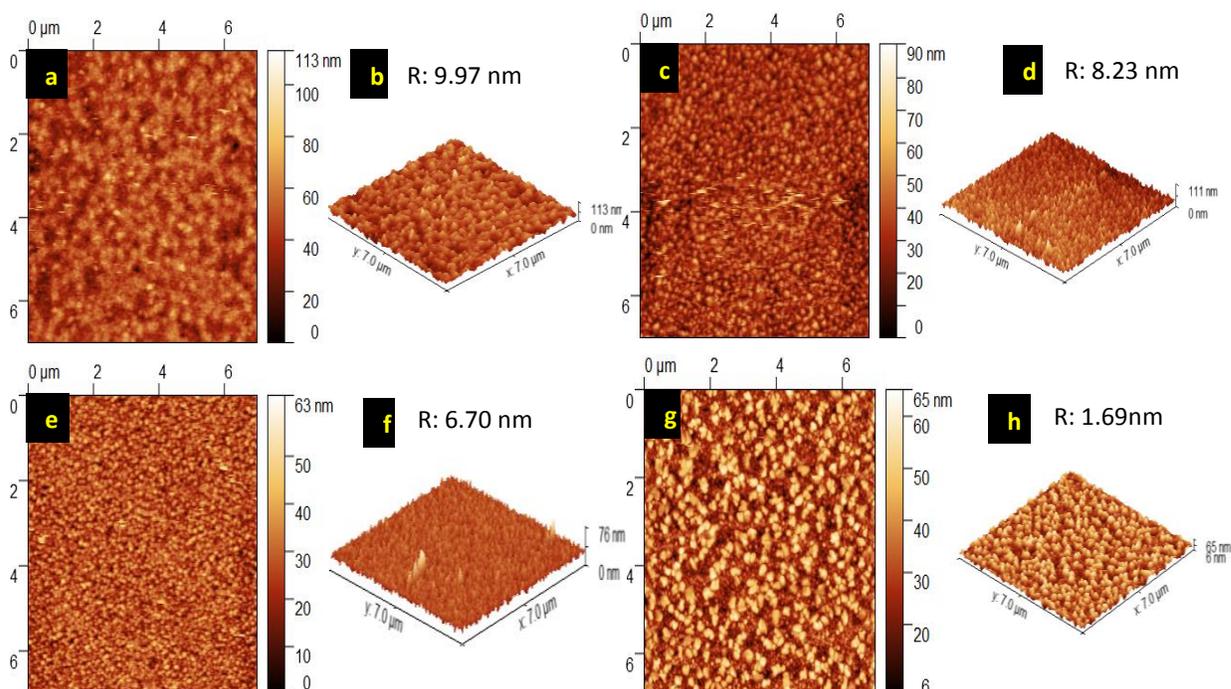


Figura 32. Topografía de las películas de BLGFO en la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO sometidas a diferentes tiempos de depósito y la topografía en 3D de las mismas (a, b) 30min, (c, d) 20min, (e, f) 15min, (g, h) 10min.

De las imágenes topográficas se determinó el tamaño promedio de grano las películas Si/SiO₂/SRO/BLGFO depositadas a 30 (a), 20 (b), 15 (c) y 10 min (d) min por medio del programa Image J, que, de acuerdo con el histograma de la figura 33 arrojaron tamaños de grano promedio de $170.32 \pm 0.03 \text{ nm}$, $121.38 \pm 0.02 \text{ nm}$, $100.73 \pm 0.01 \text{ nm}$, y $74.86 \pm 0.01 \text{ nm}$.

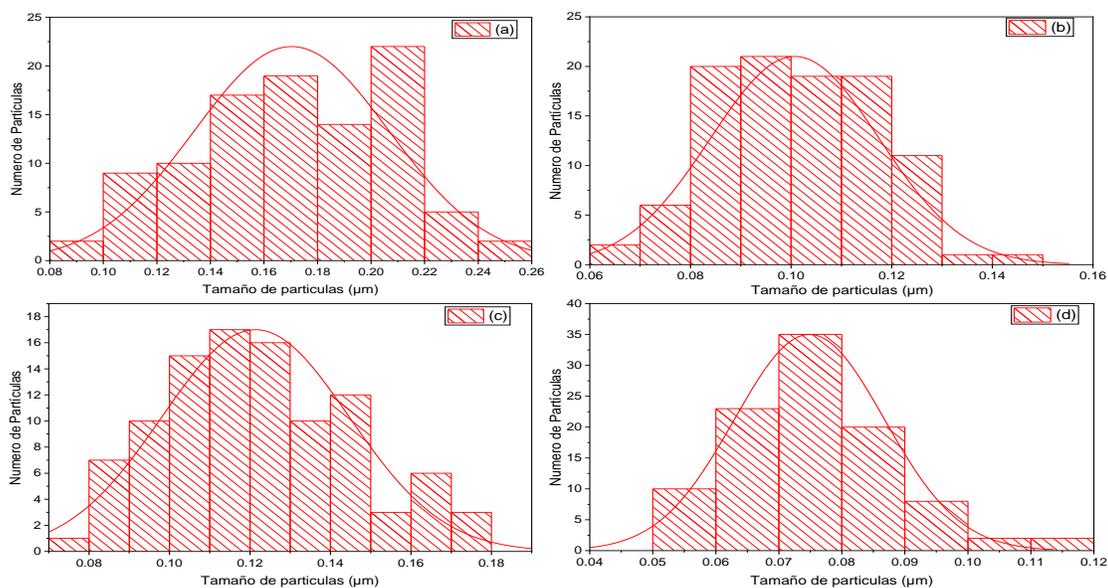


Figura 33. Distribución de tamaño de la película de BLGFO en la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO con tiempos de depósito de (a) 10 min, (b) 15 min, (c) 20 min y (d) 30 min.

5.4.1 5.4.1 Caracterización por microscopía de piezofuerza (PFM)

La caracterización piezo-ferroeléctrica de las películas delgadas de BLGFO en la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO, se realizó a través de sus imágenes de PFM en fase y amplitud como se muestra en las figuras 34 y 35 respectivamente. En la figura 34 se observa la respuesta en fase de la película de BLGFO a diferentes tiempos de depósito a 30 (a), 20 (c), 15 (e) y 10 min (g) min, en la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO.

El contraste de zonas es claramente observable para todas películas, en todos los casos la zona más externa corresponde a la región de la película sin polarizar, la segunda región, pertenece a una zona polarizada mediante un voltaje de -7V (figura 34a, b y d), -5V (figura 34c); y la tercera región fue polarizada con +7V (figura 34a, b y c) o +5V (figura 34c).

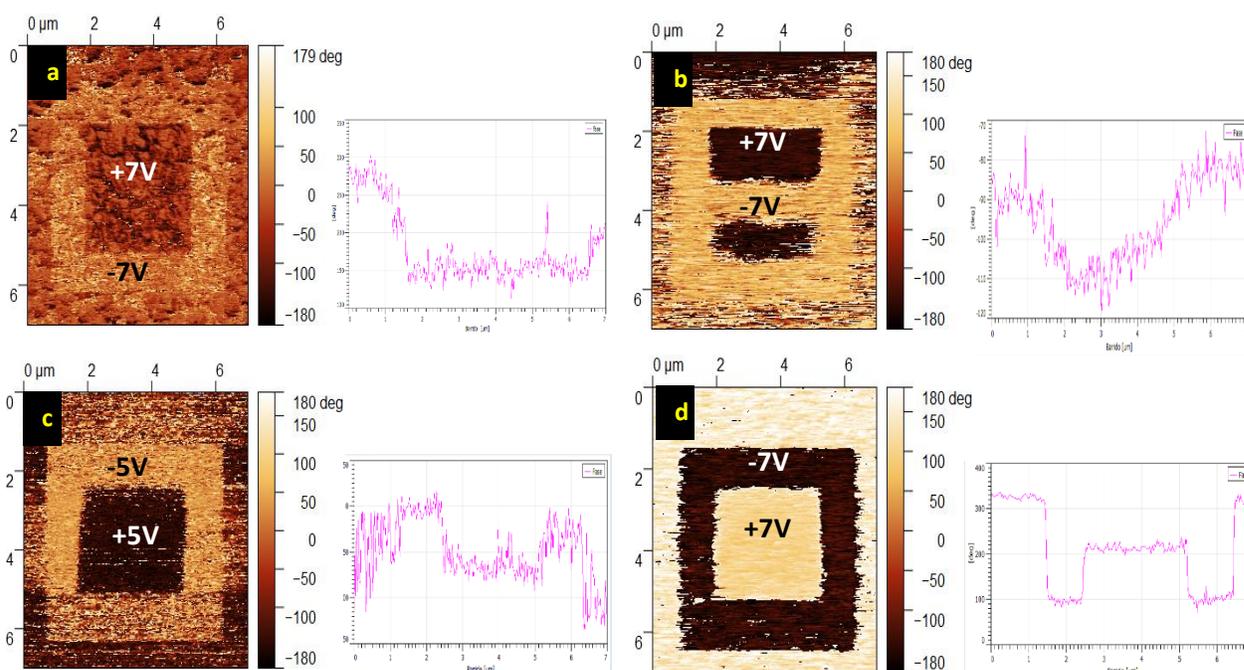


Figura 34. Imágenes y gráficas PFM de fase después de polarizar de las películas de BLGFO fabricadas a diferentes tiempos de depósito a (a) 30min, (b) 20min, (c) 15min, (d) 10min.

Por otro lado, la figura 35 presenta las correspondientes imágenes de amplitud de PFM de la película de BLGFO de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO a diferentes tiempos de depósito (a) 30 min, (b) 20 min, (d) 15min y (e) 10 min. Sin embargo, la película de Si/SiO₂/SRO/BLGFO con 20 min de tiempo de depósito, no fue posible polarizarse en la zona central.

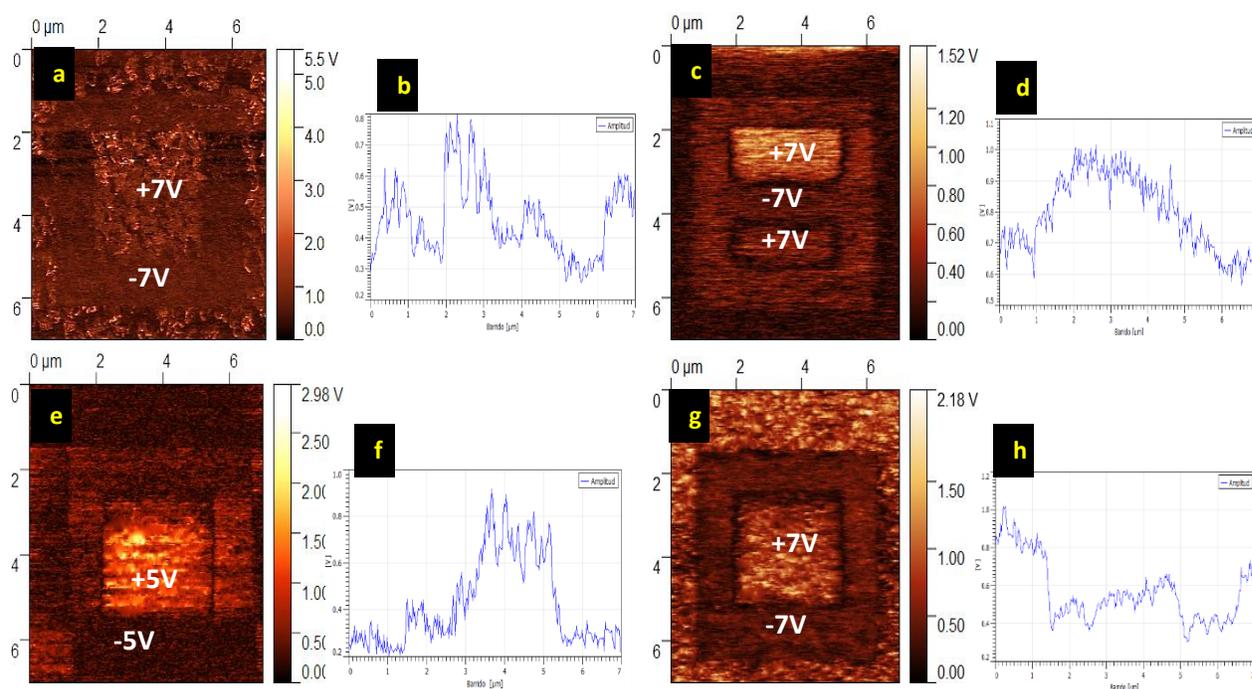


Figura 35. Imágenes PFM de amplitud después de polarizar de las películas SRO/BLGFO sometidas a diferentes tiempos de depósito a (a, b) 30min, (c, d) 20min, (e, f) 15min, (g, h) 10min con frecuencias 320 kHz, 316 kHz, 188 kHz y 350 kHz respectivamente.

5.5 Caracterización piezoeléctrica-ferroeléctrica por PFM

La caracterización piezoeléctrica se realizó mediante PFM. En la figura 36 se presentan los ciclos de histéresis de fase ($^{\circ}$) de la señal de PFM *versus* voltaje aplicado (V); así como también, sus respectivos ciclos de amplitud de la señal de PFM (relacionada con la deformación local de la muestra) *versus* voltaje (V) para las heteroestructuras Si/SiO₂/SRO/BLGFO a diferentes tiempos de depósito 30 min (a, b), 20 min (c, d) y 15 min (e, f) respectivamente sin polarizar.

Los ciclos de histéresis de las heteroestructuras con un tiempo de depósito a 30 min y 20 min (figura 36 a y c) indican una diferencia de fase cercana a los 180°, mientras que sus respectivos ciclos de deformación mostraron tener respuestas piezoeléctricas, siendo la película con tiempo de depósito de 30 min (figura 36 d) la que presentó el mejor resultado.

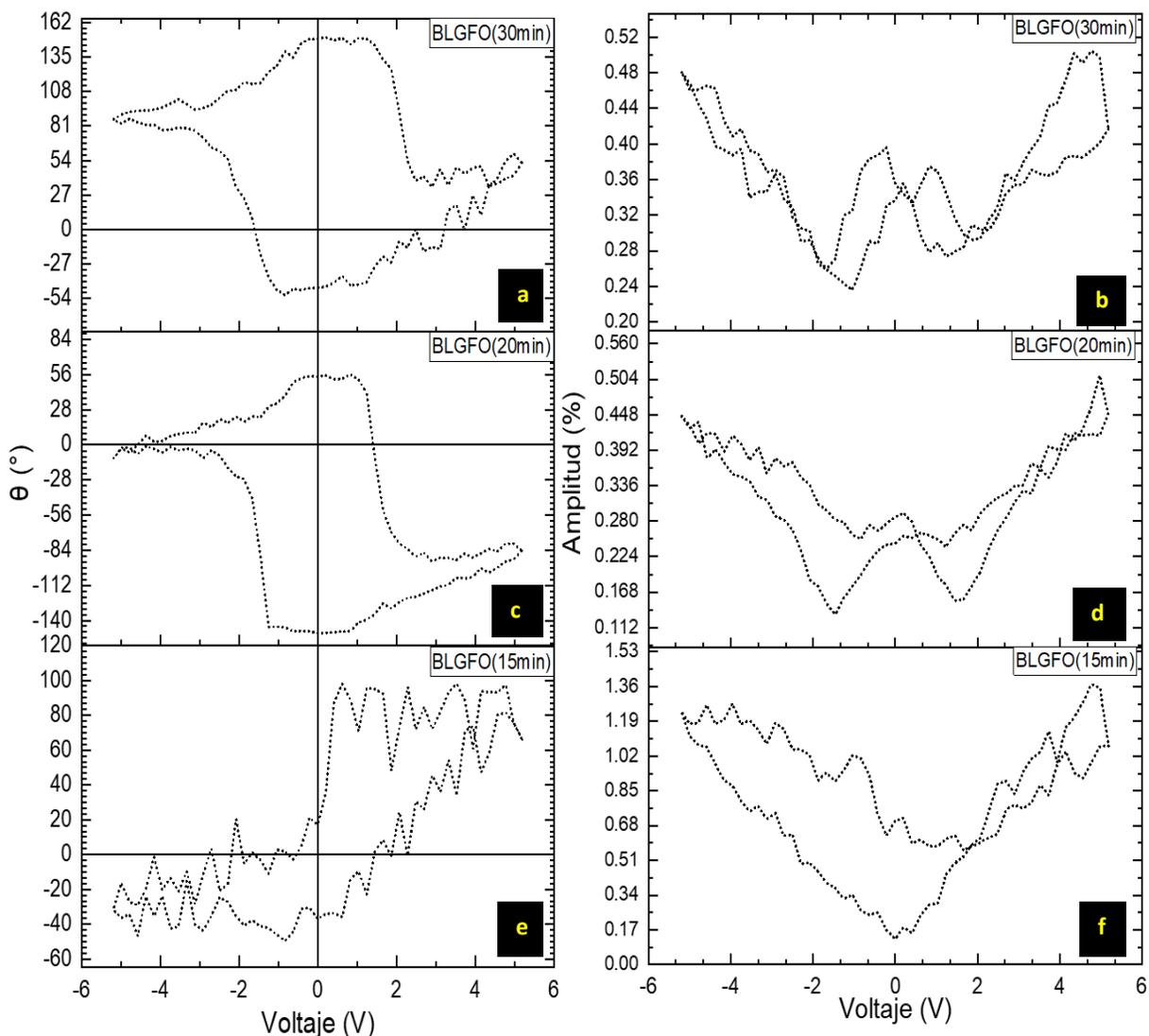


Figura 36. Ciclos de histéresis de PFM de fase θ ($^{\circ}$) y amplitud de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO a diferentes tiempos de depósito (a,b) 30 min, (c,d) 20 min y (e,f) 15 min.

En la figura 37 se muestran los lazos de histéresis y de deformación en función del voltaje de polarización aplicado en las heteroestructuras Si/SiO₂/SRO/BLGFO a diferentes tiempos de depósito 30 min (a, b), 20 min (c, d) y 15 min (e, f). Todas las películas presentaron ciclos de histéresis angostos y alargados, sin embargo, solo las heteroestructuras con tiempo de depósito de 30 min y 20 min (figura 37 a y c) presentaron los ciclos de histéresis de fase más simétricos y cuadrados con una diferencia de fase más cercana a los 180°, indicando una buena conmutación ferroeléctrica característica de un ferroeléctrico bien definido; por lo tanto, los ciclos de amplitud de estas películas (figura 37 b y d) mostraron un mejor comportamiento en los ciclos de deformación, resultado de una mejor respuesta piezoeléctrica.

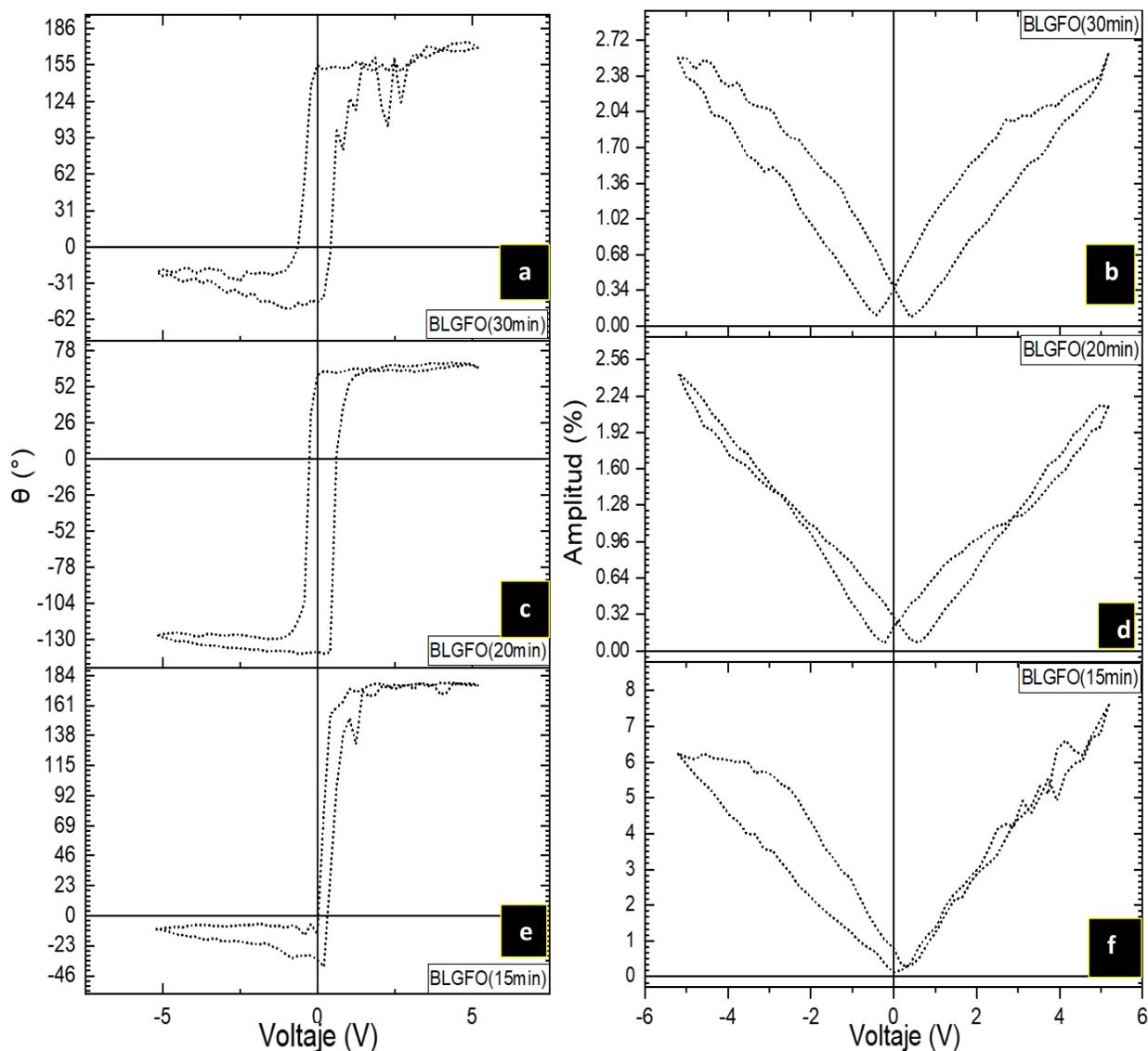


Figura 37. Ciclos de histéresis de PFM de fase θ ($^{\circ}$) y amplitud de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO con prepolarización a diferentes tiempos de depósito (a, b) 30 min, (c, d) 20 min y (e, f) 15 min.

5.6 Caracterización ferroeléctrica macrométrica

Los ciclos P-E de las heteroestructuras Si/SiO₂/SRO/BLGFO/ITO se observan en la figura 38, los cuales, a campos eléctricos bajos <1 kV/cm se comportan de manera similar a una resistencia lineal; mientras que valores por encima de 1 kV/cm exhiben el comportamiento de un capacitor con altas pérdidas dieléctricas.

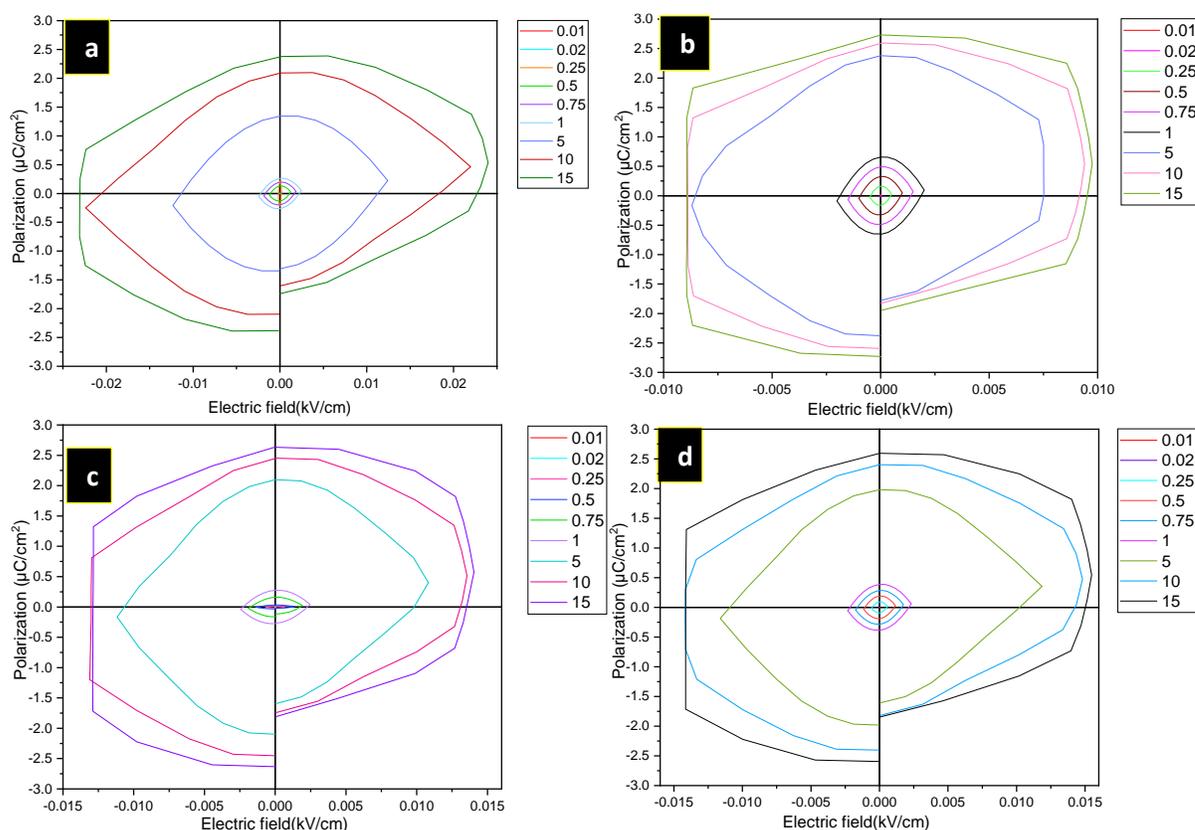


Figura 38. Ciclos de histéresis P-E de las heteroestructuras Si/SiO₂/SRO/BLGFO fabricadas con diferentes tiempos de depósito (a) 30 min, (b) 20 min, (c) 15 min y (d) 10 min.

5.7 Caracterización óptica

Este análisis se realizó sobre las películas Si/SiO₂/SRO/BLGFO utilizando elipsometría espectroscópica como se describe en la sección 3.3.5 y 4.7. A partir de los coeficientes de absorción de cada una de las muestras se determinaron los anchos de las bandas prohibida directa e indirecta empleando la relación de Tauc como se describe en el apartado 2.3.1.3. En la tabla 4 se muestran los valores obtenidos para el ancho de la banda prohibida del BLGFO calculados a partir del software Complete EASE. (J. A. Woollam, 2022).

Tabla 4. Banda prohibida indirecta y directa del BLGFO

Película-Tiempo de depósito	Banda prohibida indirecta	Banda prohibida directa
BLGFO 30 min	1.09 eV	2.14 eV
BLGFO 20 min	1.71 eV	1.85 eV
BLGFO 15 min	1.38 eV	2.20 eV
BLGFO 10 min	1.57 eV	2.28 eV

En las figuras 39 y 40 se observan las curvas de absorción de las correspondientes bandas prohibidas directas $(\alpha h\nu)^2$ vs E (eV) y las bandas prohibidas indirectas $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs E(eV) de las heteroestructuras Si/SiO₂/SRO/BLGFO a diferentes tiempos de depósito 30 min (a), 20 min (b), 15 min (c) y 10 min (d).

Se observa, de las curvas que, a mayor tiempo de depósito, los anchos de las bandas prohibidas directa e indirecta tienden a disminuir (tabla 4). De las medidas elipsométricas, también, fue posible calcular el grosor y la rugosidad de las películas delgadas Si/SiO₂/SRO/BLGFO por medio del programa complete EASE, excepto la de 10 min, en función del tiempo de depósito (30min, 20 min y 15 min fue de 419 nm, 361nm y 250nm) La rugosidad resulto de 50 nm, 17.4nm y 12 nm respectivamente.

Al comparar los valores de los espesores de las capas del SRO y BLGFO obtenidos por elipsometría con los obtenidos de las micrografías del MEB se observa que son muy similares. Los valores del espesor para las capas más gruesas de BLGFO fueron de ~359 nm (30min) y ~270 nm (20min) (ver apartado 4.3).

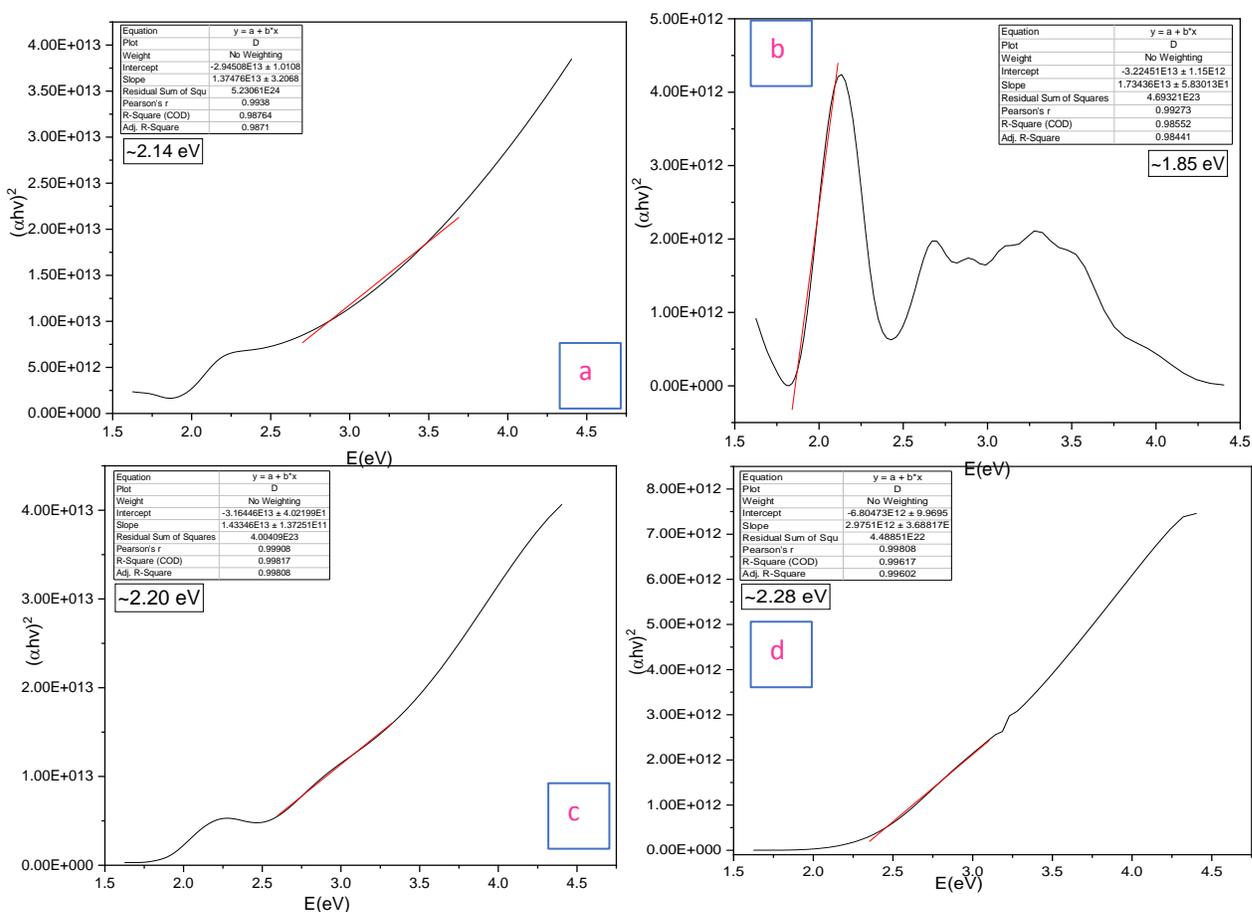


Figura 39. Curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs E(eV) para Si/SiO₂/Bi_{0.85}La_{0.10}Gd_{0.05}FeO₃/ITO a) 30 min, b) 20 min, c) 15 min y d) 10 min.

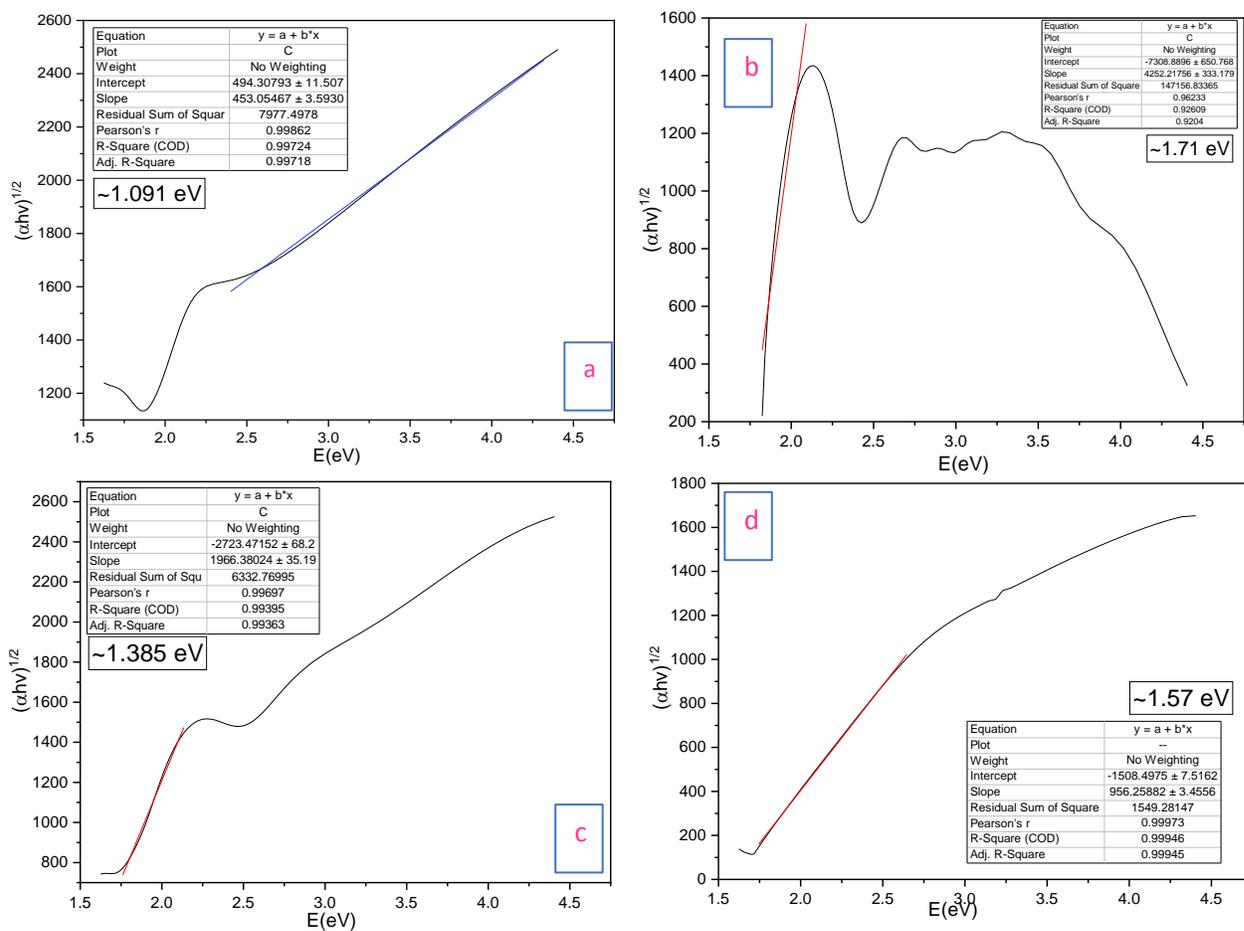


Figura 40. Curvas $(\alpha hv)^{1/2}$ vs E (eV) para Si/SiO₂/Bi_{0.85}La_{0.10}Gd_{0.05}FeO₃/ITO a) 30 min, b) 20 min, c) 15 min y d) 10 min.

Capítulo 6. Discusión

6.1 Caracterización de los cerámicos BLFO y BLGFO

6.1.1 Caracterización morfológica

Como se había mencionado, en las micrografías de SEM de las figuras 22 e, f y g correspondientes a las cerámicas $\text{Bi}_{0.90}\text{La}_{0.10}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ y $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.10}\text{FeO}_3$ respectivamente, exhiben porosidad entre los granos. Los resultados experimentales indican que el incremento en el co-dopaje con La y Gd en el BFO reducen la presencia de poros en las cerámicas; las cuales, son asociadas a los tratamientos térmicos (sinterizado) debido a que el Bi^{3+} presenta alta volatilidad a altas temperaturas (Tu et al., 2016; F. Yan et al., 2010). Este resultado coincide con un artículo reportado para el BFO dopado con La en bajas concentraciones (Suresh et al., 2016). Mientras que, de acuerdo con los histogramas de distribución de tamaño de la figura 23, la adición de Gd en las muestras cerámicas reduce el tamaño de grano.

6.1.2 Caracterización estructural del BLFO y BLGFO por difracción de rayos X

Como se mencionó en la sección 5.1.2 los difractogramas correspondientes a las cerámicas BLFO y BLGFO coinciden con trabajos reportados en $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con x: 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2 (Basiri et al., 2014; Peng et al., 2014), $\text{Bi}_{0.93}\text{RE}_{0.07}\text{FeO}_3$ con RE: Sm, Eu, Gd y Dy (Chang et al., 2016) y $\text{Bi}_{0.80}\text{RE}_{0.2}\text{FeO}_3$ con RE: La o Gd (A. Kumar and Varshney, 2015), en las que sugieren una estructura romboédrica perteneciente al grupo espacial R3c; además, presentan picos intensos correspondientes a los planos (012), (104) y (110) como orientación cristalográfica preferencial (Tu et al; 2016).

También, se observó que el incremento de la concentración de Gd en las cerámicas provocaba la unión de los picos de difracción correspondientes a los planos (104) y (110). Estos resultados son similares con los previamente reportados (Chang et al., 2016; Peng et al., 2014; S. Sharma et al., 2021; Suresh et al., 2016). Dicha unión de los picos de difracción sugiere que el BFO cambia de estructura romboédrica a ortorrómbica del grupo espacial R3c a C222 (Peng et al, 2014) o Pbam (S. Sharma et al., 2021), donde los planos (104) y (110) se desplazan gradualmente a un ángulo de difracción más alto, esto puede indicar un

cambio en los parámetros de la red causada por las concentraciones del co-dopaje en el BFO con La y Gd debido a la similitud con el radio iónico del Bi^{3+} ($\sim 1.17 \text{ \AA}$) que es sustituido por el La^{3+} ($\sim 1.16 \text{ \AA}$) y/o el Gd^{3+} ($\sim 1.053 \text{ \AA}$) (Bozgeyik et al., 2018; A. Kumar and Varshney, 2015; N. Kumar et al., 2010; Suresh et al., 2016; Tu et al., 2016).

Todos los difractogramas de la figura 24 presentaron fases secundarias correspondientes a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (rojo) (Basiri et al., 2014; A. Kumar and Varshney, 2015; Peng et al., 2014; Suresh et al., 2016), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (verde) (Basiri et al., 2014; Bozgeyik et al., 2018; Godara et al., 2018; Suresh et al., 2016; Suresh and Srinath, 2013) y LaFeO_3 (azul) (Suresh et al., 2016), pero, en la misma literatura se menciona, que el incremento del dopaje gradualmente las elimina; sin embargo, en las muestras estudiadas y con las concentraciones utilizadas, esto no sucedió. La formación de fases secundarias también, pueden estar asociadas a la valencia mixta del Fe al cambiar de Fe^{3+} a Fe^{+2} como consecuencia del dopaje, el reajuste de la carga y/o la volatilidad del Bi (Basiri et al., 2014; Suresh et al., 2016). Por otro lado, existen reportes donde el dopaje con Gd en el BFO no ayuda a reducir los picos de impurezas o fases secundarias (Suresh et al., 2016).

6.1.3 Permitividad dieléctrica en función de la temperatura

Se ha reportado en diversos artículos que el BFO en bulto puede presentar pérdidas dieléctricas que dependen de la temperatura lo cual es perjudicial para sus posibles aplicaciones; sin embargo, la sustitución parcial de elementos de tierras raras como el co-dopaje de La^{3+} y el Gd^{3+} en el sitio A correspondiente al Bi^{3+} mejoran la permitividad y reducen las pérdidas dieléctricas. Estas están asociadas a las vacancias de oxígeno que se producen como consecuencia de la volatilidad del Bismuto durante los procesos de síntesis a altas temperaturas (Basiri et al., 2014; A. Kumar and Varshney, 2015; Peng et al., 2014; K. Sharma and Singh, 2018; Suresh et al., 2016; Tu et al., 2016; F. Yan et al., 2010).

Además, las muestras de BLFO dopadas con Gd mostraron cierta estabilidad hasta $\sim 450^\circ\text{C}$ (figura 25) lo que resulta positivo para posibles aplicaciones electrónicas; sin embargo, por encima de dicha temperatura tanto los picos de la permitividad como los de las pérdidas dieléctricas (figura 26) tienden a incrementar, este fenómeno se puede asociar a que el BFO experimenta un cambio de fase de ser material ferroeléctrico a paraeléctrico (Catalan and Scott, 2009a; Mishra et al., 2008).

6.1.4 Caracterización ferroeléctrica

Como se mencionó en la sección 5.1.4, figura 27, se presentaron ciclos de histéresis con saturación incompleta y con pérdidas dieléctricas, las cuales incrementaron para las películas con mayor tiempo de depósito (figura 26 c y d) donde el incremento de la P_r observada presentes en las cerámicas tienen contribuciones de las cargas libres, además, exhibieron ciclos de histéresis más redondeados típicos de un material conductor. También, dichas pérdidas dieléctricas pueden estar asociadas a la contribución de cargas electrónicas resultantes de las valencias mixtas del Fe (Basiri et al., 2014; Suresh et al., 2016),

Existen algunos autores que mencionan que el $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con x : 0.10, 0.15 y 0.20 muestran ciclos P-E bien saturados a 300K y 800 V/cm de campo aplicado (Basiri et al., 2014), pero también, existen artículos que reportan ciclos de histéresis con saturación incompleta en $\text{Bi}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{FeO}_3$ (A. Kumar and Varshney, 2015). Estos últimos concuerdan con los resultados alcanzados en la presente tesis en la que se presentan lazos de histéresis incompletos y redondeados que resultan de una inversión parcial de la polarización (A. Kumar and Varshney, 2015).

6.2 Caracterización de las películas delgadas

6.2.1 Caracterización estructural del BLGFO por difracción de rayos X

Los difractogramas correspondientes al BLFO (figura 28b) mostraron una estructura perovskita romboédrica perteneciente al grupo espacial R3c. Se observa, además, que a la temperatura de 675°C (figura 28d) la película presentó una estructura cúbica con grupo espacial I23, en la cual, la estructura parece perder la no centrosimetría al sufrir una transición de fase en la que su comportamiento es el de un dieléctrico centrosimétrico (paraeléctrico). La temperatura de Curie ferroeléctrica del BFO es ~830°C (Catalan and Scott, 2009b; Kornev et al., 2007).

Los difractogramas muestran una fase secundaria identificada como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Godara et al., 2018; A. Kumar and Varshney, 2015; Suresh et al., 2016; Suresh and Srinath, 2013; Zhang et al., 2019); sin embargo, esta fase se puede ver significativamente reducida en película delgada en comparación con el material en bulto (ver apartados 5.1.2 y 5.2.3). Los presentes resultados coinciden con los reportados por otros autores (Basiri et al., 2014; Billah, 2017; Lamichhane et al., 2020).

6.2.2 Caracterización estructural del SRO por difracción de rayos X

De acuerdo con la caracterización por difracción de rayos X, el SRO presentó una estructura ortorrómbica de acuerdo con el difractograma de la figura 98. Este coincide con difractogramas reportados en artículos previamente publicados (Choi et al., 2010; Kennedy and Hunter, 1998; Lee et al., 2017).

6.2.3 Caracterización estructural de la heteroestructura SRO/BLGFO/ITO por difracción de rayos X

Los difractogramas de las heteroestructuras SRO/BLGFO/ITO (figura 30) a diferentes tiempos de depósito demostraron que para los depósitos de 30 min la película presenta menos fases secundarias, en contraparte, para menores tiempos de depósito aparecen fases secundarias asociadas a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_6$ (esfera roja) y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (Verde) (Bozgeyik et al., 2018; Godara et al., 2018; A. Kumar and Varshney, 2015; Suresh et al., 2016; Suresh and Srinath, 2013), esto sucede debido a la influencia del sustrato durante el proceso de depósito, donde las primeras capas del BLGFO están en contacto con el sustrato y estas crecen de acuerdo a la estructura del mismo, sin embargo, conforme se incrementa el tiempo de depósito, la influencia del sustrato disminuye y la película tiende a crecer de acuerdo a las características del material en bulto.

También, en los difractogramas de la figura 30 se observó que a mayores tiempos de depósito se tiende a formar un solo pico en los planos (104) y (110). Esto puede atribuirse a que puede surgir una fase secundaria asociada al co-dopaje con La y Gd en los iones de Bi correspondiente al sitio A del BFO o que posiblemente debido al La y Gd inciten a un cambio estructural provocando una mezcla entre dos fases estructurales, una estructura romboédrica y una ortorrómbica con grupos espaciales R3c (PDF 01-071-2494) + Pbam (PDF 00-074-1098) (S. Sharma et al., 2021).

Otro factor influyente en la estructura cristalina del BFO, es el co-dopaje en el sitio A, donde los radios iónicos del Bi y los iones de La y Gd son similares (Bi^{3+} con ~ 1.17 Å, La^{3+} es ~ 1.16 Å y Gd es ~ 1.053 Å) (Bozgeyik et al., 2018; Chang et al., 2016; A. Kumar and Varshney, 2015; Suresh et al., 2016); sin embargo, se ha reportado la posibilidad de una sustitución del Gd^{3+} en el sitio del Fe^{3+} a pesar de que sus radios iónicos son de ~ 1.053 Å y ~ 0.645 Å respectivamente (F. Yan et al., 2010). Los difractogramas de la figura 31 son muy similares a los reportados en películas delgadas de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x = 0.0 - 0.4$ (Suresh and

Srinath, 2013), $x=0.05$ (Zhang et al., 2019), $x= 0.10, 0.15, 0.20$ (Basiri et al., 2014; Tu et al., 2016), $\text{Bi}_{0.93}\text{RE}_{0.07}\text{FeO}_3$ con RE: Sm, Eu, Gd, Dy (Chang et al., 2016).

6.2.4 Caracterización morfológica de la heteroestructura SRO/BLGFO/ITO por MEB

Las micrografías presentadas en la figura 31 muestran interfaces claramente definidas. Los espesores en el interfaz SRO/BLGFO fueron de ~ 258 nm para el SRO y ~ 359 nm para el BLGFO.

6.2.5 Caracterización de la heteroestructura Si/SiO₂/SRO/BLGFO POR AFM

El tiempo de depósito impacta en las propiedades de las películas BLGFO, como puede verse en las figuras 32 y 33 donde es claro que a mayor tiempo de depósito las heteroestructuras presentan tamaños de grano más grandes, los cuales conducen a una mejor coalescencia entre granos y a un incremento en la rugosidad en las películas. La película con el mayor tiempo de depósito (30 min), tuvo un espesor de ~ 170.32 nm y una rugosidad de 9.97 nm (RMS).

Los resultados experimentales correspondientes a la rugosidad (figura 32) y al tamaño de grano promedio (figura 33) en las heteroestructuras coinciden con la literatura para el BFO y $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ con rugosidades de 10.88 y 5.97 nm respectivamente y tamaños de grano promedio de 200nm (F. Yan et al., 2010).

6.2.6 Caracterización piezoeléctrica y ferroeléctrica por microscopia de fuerza atómica

Las figuras 34 y 35 corresponden a la fase y amplitud de la señal de PFM asociados a la respuesta piezoeléctrica de las heteroestructuras, las cuales, demostraron una buena conmutación de los dominios ferroeléctricos. Para investigar la respuesta ferroeléctrica se tomaron las curvas de histéresis de las señales de fase y amplitud de PFM en la muestra sin prepolarizar (figura 36) y polarizados (figura 37).

En la figura 36 y 37 se presentan los ciclos de histéresis de fase y de amplitud relacionada con la deformación local de la muestra; los cuales, mostraron asimetría. Esta asimetría se asocia a diversas posibles explicaciones: una de ellas, esta correlacionada con el “efecto de pregrabado o *imprint*” en la que las heteroestructuras pueden presentar un estado preferencial de la polarización sobre otro como resultado de la biestabilidad de la película ferroeléctrica debido a los tratamientos eléctricos o térmicos, y como consecuencia el ciclo de histéresis se desplaza horizontalmente o verticalmente presentando comportamientos asimétricos con la inversión de la polarización (Setter et al., 2006; Zhou et al., 2005).

El efecto de pregrabado se ha asociado a 3 factores principalmente. El primero, por efectos de esfuerzo, en el que se propone que entre la película ferroeléctrica y el electrodo inferior (BLGFO-SRO/Si) se forme una capa resultado de la deformación o el desajuste de la red de la película ferroeléctrica, donde los efectos de esfuerzo en la película aumentan el E_c , obteniendo una deformación máxima en la interfaz electrodo-película, por lo tanto, el E_c cerca del electrodo inferior (SRO) resulta mayor que en cualquier otro lugar, de modo que la polarización resulta más difícil de invertir generando una capa no conmutable y asimetría en los ciclos de histéresis. El segundo, es debido al atrapamiento-liberación de carga que propician la formación y migración de vacancias de oxígeno, huecos y defectos locales en la matriz o al cambio de valencia del Fe por Fe^{3+} a Fe^{2+} a través de los límites de dominio, donde en la película ferroeléctrica la polarización tiende a disminuir debido a que entre la interfaz y la película (BLGFO-SRO/Si) existe una capa de baja constante dieléctrica en el que al polarizarla se expone a campos eléctricos elevados provocando una adición de carga, la cual, es capturada dentro de la región interfacial, incitando una deformación y un desfase en los ciclos de histéresis; mientras que, el tercero se relaciona con la fijación de dominio, atribuida a los defectos iónicos como lo son las vacancias de oxígeno las cuales, son atrapadas cerca de las interfaces película/electrodo (BLGFO-SRO/Si) que conducirán a la fijación de dipolos, por lo tanto, no es posible invertir la polarización fácilmente y de esta manera se considera la preferencia de un estado de polarización sobre otro (Jiménez, R., 2002; Setter et al., 2006; Zhou et al., 2005).

Este fenómeno de pregrabado se ha observado en heteroestructuras de SRO/BFO/SRO/STO donde las vacancias de oxígeno se localizan cerca de la interfaz SRO/BFO, las cuales inducen a una polarización asimétrica (Matsuo et al., 2016).

En la figura 37 se presentan los lazos de histéresis de fase del sistema Si/SiO₂/SRO/BLGFO con características simétricas, angostos y alargados, propios de un material ferroeléctrico donde la inversión de dominios es abrupta y rápida relacionados con el cambio de fase, donde, solo para los sistemas a mayor

tiempo de depósito (figura 37 a y c) presentaron una diferencia de fase más cercada a los 180° . Además, se observan ciclos de amplitud de tipo “mariposa” relacionados con la deformación de las películas más simétricos típicos de un material ferroeléctrico.

6.2.7 Caracterización ferroeléctrica

Como se mencionó en la sección (5.6) donde se presentaron ciclos P-E a diferentes voltajes de aplicación correspondientes a las heteroestructuras Si/SiO₂/SRO/BLGFO/ITO (figura 39), se presentaron lazos de histéresis P-E incompletos, donde se pueden observar que las películas alcanzan polarizaciones $<3\mu\text{C}/\text{cm}^2$, que se encuentran muy por debajo de la usualmente reportada de $\sim 80\text{-}100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Dong et al., 2015; Spaldin et al., 2010; Zheng et al., 2008), aun cuando se incrementa el voltaje; por lo tanto, a campos mayores a $>1\text{ kV}/\text{cm}$ se comportan como un capacitor con pérdidas dieléctricas (Jin et al., 2014) o también, pueden interpretarse como ciclos ferroeléctricos con grandes pérdidas dieléctricas (S. Yan et al., 2021), en el cual, a medida que se incrementa el campo eléctrico no se obtienen conmutaciones completas de la polarización, además, de que pueden inducir una electromigración de defectos asociados a vacancias de oxígeno o al cambio de valencia del Fe (Fe^{2+} y Fe^{3+}) que pueden ser o no conmutables (Basiri et al., 2014; Yi et al., 2011).

Por otro lado, en la literatura se han reportado curvas P-E en películas delgadas de BFO y $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ a 1kHz con polarizaciones P_r 66 y $102\mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectivamente en el cual, el dopaje mejora la polarización y reduce el campo coercitivo (F. Yan et al., 2010). Como se ha mencionado con anterioridad el dopaje es primordial para obtener propiedades físicas mejoradas, entre ellas, la ferroelectricidad. Donde el dopaje con elementos de tierras raras como el La reduce las pérdidas dieléctricas (F. Yan et al., 2010).

En otra fuente, se reportan ciclos de histéresis casi perfectos con bajas corrientes de fuga en películas delgadas de BFO/ITO/vidrio crecidas por la técnica de erosión iónica con magnetron en RF a temperatura ambiente (Qiu et al., 2019); sin embargo, en el presente trabajo no se lograron los mismos resultados debido al corto periodo de experimentación, por lo que se sugiere en un futuro trabajo afinar mejor los parámetros experimentales de depósito.

6.2.8 Caracterización óptica

Como se discutió en la sección 5.7 a mayor tiempo de depósito las bandas ópticas directa e indirecta de las películas Si/SiO₂/SRO/BLGFO tienden a reducirse, en un rango de 2.28 eV a 2.14 eV y 1.57 eV a 1.09 eV, respectivamente. Este resultado es muy similar al que se encuentra citado por algunos autores en la literatura, en la cual, describen bandas de absorción directa para el BFCO con intervalos de 1.75 a 2.59 eV (Nechache et al., 2014), 2,70, 2.66, 2.61, 2.60, 2.68 y 2,71 eV para el al BFO dopado con La (Bi_{1-x}La_xFeO₃) con x: 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3, respectivamente (N. Kumar et al., 2010; Tu et al., 2016). Al comparar los valores para los espesores obtenidos por elipsometría de las capas del SRO y BLGFO con los obtenidos de las micrografías MEB, se observa que son similares, donde, las capas de BLGFO con mayor tiempo de depósito tienen un grosor de ~359 nm (30min) y ~270 nm (20min) (ver apartado 4.3); mientras que el del SRO fue ~258 nm.

Como se ha mencionado en varios apartados, el dopaje influye en la reducción o modulación del ancho de banda prohibida. Contrastando resultados experimentales obtenidos con los reportados en la literatura, los cuales involucran dopaje con elementos de tierras raras como RE: Sm, Eu, Gd y Dy en Bi_{0.93}RE_{0.07}FeO₃ los valores reportados están entre 2.18 y 2.21 eV (Chang et al., 2016; P. Y. Chen et al., 2021; Tu et al., 2016). Otros autores (K. Sharma and Singh, 2018) han obtenido una banda prohibida de ~2.5 eV en multicapas de BFO y BTO.

Una configuración en heteroestructura puede resultar benéfica para aplicaciones en dispositivos de absorción de luz, como las celdas solares, debido a que el BFO impurificado presenta una banda óptica reducida apropiada para la radiación solar. Este material ferroeléctrico puede responder a la incidencia de fotones, con longitud de onda asociada igual o menor que la correspondiente a su banda prohibida de energía (E_g). La absorción de estos fotones generará portadores de carga (par electrón-hueco o excitones), los cuales serán separados por efecto del campo eléctrico interno de polarización y serán conducidos a los electrodos obteniéndose así una salida fotovoltaica (G. Chen et al., 2019; Fridkin, 2001; Lamichhane et al., 2020; K. Sharma and Singh, 2018; M. M. Yang et al., 2017).

Por otro lado, se ha propuesto que la reducción de la banda prohibida se atribuye a la reordenación de los orbitales moleculares dopados que en este caso son el La y Gd, junto con la distorsión en el octaedro Fe-O, en el cual, se generan niveles de energía de impurezas en la banda óptica, provocando que el nivel de energía del donante se recorra de la banda de valencia en el estado natural o bien que el nivel de energía

del aceptor se recorra del nivel de energía de conducción, reduciendo así la banda prohibida (Zhang et al., 2019).

Dado que el BFO presenta grandes pérdidas de cationes de Bi durante el proceso de sinterización a altas temperaturas, como se mencionó con anterioridad, esto provoca la formación de vacancias, motivo por el cual, se podría considerar al BFO como un semiconductor tipo p (aceptor de electrones), cuyas vacancias pueden actuar como centros de almacenamiento de carga (Tu et al., 2016).

Capítulo 7. Conclusiones

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de las cerámicas BLFO y BLGFO además del depósito de películas delgadas de $\text{Si/SiO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ por medio de la técnica erosión iónica con magnetrón en radiofrecuencia a diferentes tiempos de depósito: 30 min, 20 min, 15 min y 10min. Se compararon sus propiedades en cerámico (bulto) y en película delgada en función del tiempo de depósito.

El co-dopaje con La y Gd desempeñó un rol interesante en la mejora de las propiedades físicas del BFO. En el caso del cerámico, el incremento en la concentración Gd provocó una reducción en el tamaño de grano considerablemente y, tanto la permitividad como las pérdidas dieléctricas mostraron una tendencia a disminuir. Los ciclos P-E mostraron comportamiento de un capacitor con altas pérdidas dieléctricas. En todas las cerámicas se observó la presencia de fases minoritarias y el dopaje no influyó en la reducción de las mismas aun cuando se aplicó el porcentaje de Gd más alto, esto indica que el Gd no es un material eficaz para suprimir dichas fases.

En el caso de co-dopaje en las películas delgadas $\text{Si/SiO}_2/\text{SrRuO}_3/\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.10}\text{Gd}_{0.05}\text{FeO}_3$ a diferentes tiempos de depósito se demostró que, a mayor tiempo (30 min), se suprime la presencia de fases las cuales solo aparecen a menores tiempos de depósito (15 min y 10min). Por otro lado, el tamaño de grano, la rugosidad y obviamente el grosor tienen a incrementar con el tiempo de depósito. Los estudios PFM demostraron que a mayores tiempos de depósito (30 min y 20 min) los ciclos de histéresis de fase sin prepolarizar (asimétricos) y polarizados(simétricos) presentaron una diferencia de fase cercana a los 180° significado de una inversión rápida y abrupta de los dominios resultado de un material ferroeléctrico y piezoeléctrico.

El tiempo de depósito es crucial debido a la influencia del sustrato en el crecimiento de la película (BLGFO), donde a mayores tiempos de depósito, la influencia del sustrato se pierde y la capa de BLGFO crece de acuerdo con sus características estructurales. Finalmente, de los resultados experimentales para la banda prohibida del BLGFO en la heteroestructura $\text{Si/SiO}_2/\text{SRO}/\text{BLGFO}$, se obtuvo un valor mínimo de banda prohibida indirecta de 1.091 eV y directa de 2.14 eV para las películas con mayor tiempo de depósito (30min), la cual resalta ser ligeramente menor a las reportadas en la literatura.

Estos resultados permiten proponer el BLGFO como posible candidato para posibles aplicaciones fotovoltaicas debido a su capacidad de absorción de luz solar asociada al ancho de banda prohibida, así como sensores piezoeléctricos y ferroeléctricos.

Literatura citada

- Balke, N., Bdikin, I., Kalinin, S. V., and Kholkin, A. L. (2009). Electromechanical imaging and spectroscopy of ferroelectric and piezoelectric materials: State of the art and prospects for the future. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(8), 1629–1647. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03240.x>
- Basiri, M. H., Shokrollahi, H., and Isapour, G. (2014). Effects of La content on the magnetic, electric and structural properties of BiFeO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Elsevier, 354, 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.10.020>
- Billah, A. (2017). Investigation of multiferroic and photocatalytic properties of Li doped BiFeO₃ nanoparticles prepared by ultrasonication. [Tesis de Doctorado en Ciencias]. Dissertation, bangladesh university of engineering and technology, 23–35.
- Binning, G. and Quate, F. (1986). Atomic Force Microscope. *Handbook of Physics in Medicine and Biology*, 56(9), 5-1-5–9. <https://doi.org/10.1201/9781420075250>
- Botea, M., Chirila, C., Boni, G. A., Pasuk, I., Trupina, L., Pintilie, I., Hrib, L. M., Nicu, B., and Pintilie, L. (2022). Lead-Free BiFeO₃ Thin Film: Ferroelectric and Pyroelectric Properties. *Electronic Materials*, 3(2), 173–184. <https://doi.org/10.3390/electronicmat3020015>
- Bozgeyik, M. S., Katiyar, R. K., and Katiyar, R. S. (2018). Improved magnetic properties of bismuth ferrite ceramics by La and Gd co-substitution. *Journal of Electroceramics*. *Journal of Electroceramics*, 40(3), pp. 247–256. <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0126-1>
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, and Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Busch, G. (1987). Early history of ferroelectricity. *Ferroelectrics*, 74(1), 267–284. <https://doi.org/10.1080/00150198708201307>
- Catalan, G. and Scott, J. F. (2009a). Physics and applications of bismuth ferrite. In *Advanced Materials* (Vol. 21, Issue 24). <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
- Catalan, G. and Scott, J. F. (2009b). Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, 21(24), 2463–2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
- Chang, L. Y., Tu, C. S., Chen, P. Y., Chen, C. S., Schmidt, V. H., Wei, H. H., Huang, D. J., and Chan, T. S. (2016). Raman vibrations and photovoltaic conversion in rare earth doped (Bi_{0.93}RE_{0.07})FeO₃ (RE=Dy, Gd, Eu, Sm) ceramics. *Ceramics International*. Elsevier, 42(1), 834–842. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.005>
- Chen, G., Chen, J., Pei, W., Lu, Y., Zhang, Q., Zhang, Q., and He, Y. (2019). Bismuth ferrite materials for solar cells: Current status and prospects. *Materials Research Bulletin*. Elsevier Ltd, 110, pp. 39–49. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.10.011
- Chen, P. Y., Chen, C. S., Chiang, Y. S., Jou, Y. S., Chien, R. R., Schmidt, V. H., and Tu, C. S. (2021). Self-driven near-UV and visible light detection based on ITO/Gd-doped BiFeO₃/Au heterostructure. *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier Ltd, 41(10), 5230–5239.

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.010>

- Cho, H. and Yun, Y. H. (2011). Characterization of indium tin oxide (ITO) thin films prepared by a sol-gel spin coating process. *Ceramics International*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 37(2), 615–619. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.033>
- Choi, K. J., Baek, S. H., Jang, H. W., Belenky, L. J., Lyubchenko, M., and Eom, C. B. (2010). Phase-transition temperatures of strained single-crystal SrRuO₃ thin films. *Advanced Materials*, 22(6), 759–762. <https://doi.org/10.1002/adma.200902355>
- Deng, X., Huang, J., Sun, Y., Liu, K., Gao, R., Cai, W., and Fu, C. (2016). Effect of processing parameters on the structural, electrical and magnetic properties of BFO thin film synthesized via RF magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier Ltd, 684, pp. 510–515. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.114>
- Dong, S., Liu, J. M., Cheong, S. W., and Ren, Z. (2015). Multiferroic materials and magnetoelectric physics: Symmetry, entanglement, excitation, and topology. *Advances in Physics*, 64(5–6), 519–626. <https://doi.org/10.1080/00018732.2015.1114338>
- Enríquez, I. N. R. (2013). Tratamiento y caracterización electroquímica de electrodos de óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO) y su aplicación en electrodoscontaminación de fenol en agua. [Tesis de maestría en Ciencias]. Repositorio Institucional de la Universidad Autónoma de México (UNAM).
- Fernández, J. F., Durán, P., and Moure, C. (1993). Materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 32(1), 5–15. recuperado de: <http://boletines.secv.es/upload/199332005.pdf>
- Fridkin, V. M. (2001). Bulk photovoltaic effect in noncentrosymmetric crystals. *Kristallografiya*, 46(4), 722–726. <https://doi.org/10.1134/1.1387133>
- García, A. and Kikut C., K. (2020). Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos. *Infraestructura Vial*, 22(40), 20–27. <https://doi.org/10.15517/iv.v22i40.42057>
- Geller, S. (1957). Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. Rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites. *Acta Crystallographica*, 10(6), 441–441. <https://doi.org/10.1107/s0365110x57001486>
- Ghorannevis, Z., Akbarnejad, E., and Ghoranneviss, M. (2015). Structural and morphological properties of ITO thin films grown by magnetron sputtering. *Journal of Theoretical and Applied Physics*. Springer Berlin Heidelberg, 9(4), 285–290. <https://doi.org/10.1007/s40094-015-0187-3>
- Godara, P., Agarwal, A., Ahlawat, N., and Sanghi, S. (2018). Crystal structure, dielectric and magnetic properties of Gd doped BiFeO₃ multiferroics. *Physica B: Condensed Matter*. Elsevier B.V., 550, 414–419. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.08.045>
- González, M. C. R. and Castellon-Urbe, J. (2005). Microscopio de Fuerza Atómica. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, UAEM pp. 8-12. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.usfx.bo/nueva/vicerrectorado/citas/Tecnologicas_20/Ingenieria%20Electrica/8.pdf

- Goolsby, B., Chen, Q., Udpa, L., Fan, Y., Samona, R., Bhooravan, B., Salam, F. M., Wang, D. H., and Ayres, V. M. (2003). Scanning probe microscopy with landmark referenced control for direct biological investigations. In *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (Vol. 3, Issue 4). <https://doi.org/10.1166/jnn.2003.213>
- Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric ceramics: history and technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (4), 797-818. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>
- Hansma, P. K., Elings, V. B., Martil, O., and Bracker, C. E. (1988). *Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy: Application to Biology and Technology*. Scanning Microscopy Technologies and Applications, 0897, 22. <https://doi.org/10.1117/12.944502>
- Jaffe, B., Cook, W. R., & Jaffe, H. (1971). The piezoelectric effect in ceramics. *Piezoelectric ceramics*, Academic Press. 7-21.
- Jiménez, R., González, A., Calzada, M. L., Mendiola J., and Alemany C. (2002). No volatilidad en láminas ferroeléctricas de SBT a 75°C. *Glass*, 19(11), 14. ISBN: 0366-3175. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3082920>
- Jin, L., Li, F., and Zhang, S. (2014). Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: Comprehension of the material properties and structures. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(1), 1–27. <https://doi.org/10.1111/jace.12773>
- Kanzig, W. (1987). History of ferroelectricity 1938-1955. *Ferroelectrics*, 74(1), 285–291. <https://doi.org/10.1080/00150198708201308>
- Kennedy, B. J. and Hunter, B. A. (1998). High-temperature phases. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 58(2), 653–658. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.653>
- Kim, J. S., Cacialli, F., Granström, M., Friend, R. H., Johansson, N., Salaneck, W. R., Daik, R., and Feast, W. J. (1999). Characterisation of the properties of surface-treated indium-tin oxide thin films. *Synthetic Metals*, 101(1), 111–112. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01127-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01127-8)
- Kornev, I. A., Lisenkov, S., Haumont, R., Dkhil, B., and Bellaiche, L. (2007). Finite-temperature properties of multiferroic BiFeO₃. *Physical Review Letters*, 99(22), 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.227602>
- Koster, G., Klein, L., Siemons, W., Rijnders, G., Dodge, J. S., Eom, C. B., Blank, D. H. A., and Beasley, M. R. (2012). Structure, physical properties, and applications of SrRuO₃ thin films. *Reviews of Modern Physics*, 84(1), 253–298. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.84.253>
- Kumar, A. and Varshney, D. (2015). Structural Transition and Enhanced Ferromagnetic Properties of La, Nd, Gd, and Dy-Doped BiFeO₃ Ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 44(11), 4354–4366. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3962-7>
- Kumar, N., Kaushal, A., Bhardwaj, C., and Kaur, D. (2010). Effect of La doping on structural, optical and magnetic properties of BiFeO₃ thin films deposited by pulsed laser deposition technique. *Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications*, 4(10), 1497–1502. [chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfefindmkaj/https://oam-rc.inoe.ro/articles/effect-of-la-doping-on-structural-optical-and-magnetic-properties-of-bifeo3-thin-films-deposited-by-pulsed-laser-deposition-technique/fulltext](https://oam-rc.inoe.ro/articles/effect-of-la-doping-on-structural-optical-and-magnetic-properties-of-bifeo3-thin-films-deposited-by-pulsed-laser-deposition-technique/fulltext)

- La, D. E., Materiales, T. Y., Pedro-García, F., Sánchez-De Jesús, F., Bolarín-Miró, A. M., Cortés-Escobedo, C. A., and Barba-Pingarrón, A. (2016). *Tópicos de investigación en ciencias iv.1-propiedades magnéticas de BiFeO₃ obtenido por mecano-síntesis*. 3, 176–183. ISSN: 2395-8405
- Lamichhane, S., Sharma, S., Tomar, M., and Gupta, V. (2020). Effect of laser fluence on multiferroic BiFeO₃ ferroelectric photovoltaic cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Elsevier Ltd, 146(June), 109602. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109602>
- Lee, S. A., Oh, S., Hwang, J. Y., Choi, M., Youn, C., Kim, J. W., Chang, S. H., Woo, S., Bae, J. S., Park, S., Kim, Y. M., Lee, S., Choi, T., Kim, S. W., and Choi, W. S. (2017). Enhanced electrocatalytic activity via phase transitions in strongly correlated SrRuO₃ thin films. *Energy and Environmental Science*. Royal Society of Chemistry, 10(4), 924–930. <https://doi.org/10.1039/c7ee00628d>
- Li, F. Z., Zheng, H. W., Zhu, M. S., Zhang, X. A., Yuan, G. L., Xie, Z. S., Li, X. H., Yue, G. T., and Zhang, W. F. (2017). Photovoltaic enhancement by Au surface-plasmon effect for La doped BiFeO₃ films. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(40), 10615–10623. <https://doi.org/10.1039/c7tc03371k>
- Løvvik, O. M., Diplas, S., Romanyuk, A., and Ulyashin, A. (2014). Initial stages of ITO/Si interface formation: In situ x-ray photoelectron spectroscopy measurements upon magnetron sputtering and atomistic modelling using density functional theory. *Journal of Applied Physics*, 115(8). <https://doi.org/10.1063/1.4866991>
- Matsuo, H., Kitanaka, Y., Noguchi, Y., and Miyayama, M. (2016). Strong interaction between ferroelectric polarization and oxygen vacancy in BiFeO₃ thin film capacitors. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(6), 634–638. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15296>
- Mishra, R. K., Pradhan, D. K., Choudhary, R. N. P., and Banerjee, A. (2008). Effect of yttrium on improvement of dielectric properties and magnetic switching behavior in BiFeO₃. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20(4). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/04/045218>
- Nechache, R., Harnagea, C., Li, S., Cardenas, L., Huang, W., Chakrabartty, J., and Rosei, F. (2014). Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells. *Nature Photonics*. Nature Publishing Group, 9(1), 61–67. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.255>
- Nieto, E., Fernandez, F., and Moure, P. D. C. (1994). *Cerámica y Vidrio Películas delgadas : fabricación y aplicaciones*. *Boletín de La Sociedad de Ceramica y Vidrio*, 33(5), 245–258. <http://boletines.secv.es/upload/199433245.pdf>
- Peng, T. L., Li, X., Zhang, L., Yin, J. H., Cheng, X. W., Wang, Z. H., Wu, Y. C., and Wu, G. H. (2014). La-doped BiFeO₃: Synthesis and multiferroic property study. *Chinese Physics B*, 23(4), 0–6. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/4/047701>
- Prajapat, C. L., Bhatt, H., Kumar, Y., Rao, T. V. C., Mishra, P. K., Ravikumar, G., Kinane, C. J., Satpati, B., Caruana, A., Langridge, S., Basu, S., and Singh, S. (2020). Interface-Induced Magnetization and Exchange Bias in LSMO/BFO Multiferroic Heterostructures. *ACS Applied Electronic Materials*, 2(8), 2629–2637. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00498>
- Qiao, H., Wang, C., Choi, W. S., Park, M. H., and Kim, Y. (2021). Ultra-thin ferroelectrics. *Materials Science and Engineering R: Reports*. Elsevier B.V., 145(April), 100622. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100622>

- Qiu, J.-H., Chen, M.-J., Zhao, T.-X., Chen, Z.-H., Yuan, N.-Y., and Ding, J.-N. (2019). Photovoltaic Effect in BiFeO₃ Film Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(1), 564–567. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.16879>
- Rodríguez, E. C. (2022). Caracterización de films heteroepitaxiales de BiFeO₃, depositados sobre sustratos de SrRuO₃ y SrTiO₃(100): estudio de sus propiedades y aplicaciones medioambientales. [Tesis de maestría en Ciencias] Repositorio institucional de la Universidad Politécnica de Catalunya. <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/364276/Libro%20Elia%20Rodr%C3%ADguez%20Rond%C3%B3n.pdf?sequence=1>
- Santos, L. A. P. (2004). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Synthesis methods of new transition metal materials*. *Revista Facultad de Ingeniería*, 32, 51–61. ISSN: 0120-6230
- Sauceda, J. A. (2019). Introducción al estudio de los Materiales Multiferroicos. *Revista de La Escuela de Física*, 2(1), 11–37. <https://doi.org/10.5377/ref.v2i1.8291>
- Seiler, H. (1983). Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics*, 54(11). <https://doi.org/10.1063/1.332840>
- Serway. (2013). *Electricidad y magnetismo*. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689–1699. ISBN: 978-133-95414-9.
- Setter, N., Damjanovic, D., Eng, L., Fox, G., Gevorgian, S., Hong, S., Kingon, A., Kohlstedt, H., Park, N. Y., Stephenson, G. B., Stolitchnov, I., TagansteV, A. K., Taylor, D. V., Yamada, T., and Streiffer, S. (2006). Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. *Journal of Applied Physics*, 100(5). <https://doi.org/10.1063/1.2336999>
- Sharma, K. and Singh, A. (2018). Advances in Photovoltaic Behavior of Ferroelectric BiFeO₃. *Jacsdirectory.Com*, 4(5), 348–352. https://www.jacsdirectory.com/journal-of-nanoscience-and-technology/admin/issues/20180406134213_4-2-03_JNST18SP203_Published.pdf
- Sharma, S., Puri, N. K., Gupta, V., and Tomar, M. (2016). Prominent photovoltaic response in multiferroic BFO/BTO heterostructures. *Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, European Conference on Application of Polar Dielectrics, and Piezoelectric Force Microscopy Workshop, ISAF/ECAPD/PFM 2016*, 15–18. <https://doi.org/10.1109/ISAF.2016.7578092>
- Sharma, S., Sánchez Valdés, C. F., Sánchez Llamazares, J. L., Siqueiros, J. M., and Raymond Herrera, O. (2021). Unveiling Quantum Superparamagnetism by Interacting Monodomains in Multiferroic Er-Doped Bismuth Ferrite Nanostructured Particles. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(11), 6449–6460. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00498>
- Soergel, E. (2011). Piezoresponse force microscopy (PFM). *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(46). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/46/464003>
- Spaldin, N. A., Cheong, S., and Ramesh, R. (2010). Multiferroics: Past, present, and future. *Additional resources for Physics Today*. Citation: *Phys. Today*, 63(10), 38. <http://www.physicstoday.org/resource/1/PHTOAD/v63/i10>http://www.physicstoday.org/Information:http://www.physicstoday.org/about_usDailyEdition:http://www.physicstoday.org/daily_edition

- Stanjek, H. and Häusler, W. (2004). *3-Basics of X-Ray Diffraction*, 107–119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38>
- Suresh, P., Babu, P. D., and Srinath, S. (2016). Role of (La, Gd) co-doping on the enhanced dielectric and magnetic properties of BiFeO₃ ceramics. *Ceramics International*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 42(3), 4176–4184. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.091>
- Suresh, P. and Srinath, S. (2013). Observation of high coercivity in multiferroic lanthanum doped BiFeO₃. *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V., 554, 271–276. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.129>
- Tare, M., Puli, O. R., and Singh, A. (2009). Drosophila adult eye model to teach Scanning Electron Microscopy in an undergraduate cell biology laboratory Role of inflammatory pathways in tumor development and progression using Drosophila tumor model system View project Regulation of Apoptosis View p. 174–180. <https://www.researchgate.net/publication/263910532>
- Tu, C. S., Chen, C. S., Chen, P. Y., Xu, Z. R., Idzerda, Y. U., Schmidt, V. H., Lyu, M. Q., Chan, T. S., and Lin, C. Y. (2016). Raman Vibrations, Domain Structures, and Photovoltaic Effects in A-Site La-Modified BiFeO₃ Multiferroic Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(2), 674–681. <https://doi.org/10.1111/jace.13983>
- Tuna, O., Selamet, Y., Aygun, G., and Ozyuzer, L. (2010). High quality ITO thin films grown by dc and RF sputtering without oxygen. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(5). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/5/055402>
- Uchino, K. (2018). *Ferroelectric Devices*. In *Ferroelectric Devices*. 1-129. <https://doi.org/10.1201/b15852>
- Wang, J. (2005). *Deposition and characterization of multiferroic BiFeO₃ thin films*. [Tesis de doctorado, en Ciencias]. Repositorio digital de la Universidad de Maryland. <http://hdl.handle.net/1903/2188>
- Warren, B. E. (1941). X-ray diffraction methods. *Journal of Applied Physics*, 12(5), 375–383. <https://doi.org/10.1063/1.1712915>
- Wu, J., Fan, Z., Xiao, D., Zhu, J., and Wang, J. (2016). Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures. *Progress in Materials Science*. Elsevier Ltd, 84, 335–402. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.09.001>
- Yan, F., Zhu, T. J., Lai, M. O., and Lu, L. (2010). Enhanced multiferroic properties and domain structure of La-doped BiFeO₃ thin films. *Scripta Materialia*, 63(7), 780–783. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.06.013>
- Yan, S., Li, Z., Wang, D., and Mi, W. (2021). Tunable Magnetic Properties in SrRuO₃/BiFeO₃Heterostructures via Electric Field. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(43), 24052–24059. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05999>
- Yang, M. M., Luo, Z. D., Kim, D. J., and Alexe, M. (2017). Bulk photovoltaic effect in monodomain BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letters*, 110(18). <https://doi.org/10.1063/1.4983032>

- Yang, S. Y., Martin, L. W., Byrnes, S. J., Conry, T. E., Basu, S. R., Paran, D., Reichertz, L., Ihlefeld, J., Adamo, C., Melville, A., Chu, Y. H., Yang, C. H., Musfeldt, J. L., Schlom, D. G., Ager, J. W., and Ramesh, R. (2009). Photovoltaic effects in BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 95(6), 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.3204695>
- Yi, H. T., Choi, T., Choi, S. G., Oh, Y. S., and Cheong, S. W. (2011). Mechanism of the switchable photovoltaic effect in ferroelectric BiFeO₃. *Advanced Materials*, 23(30), 3403–3407. <https://doi.org/10.1002/adma.201100805>
- Yin, Z., Liu, J., Hu, G., Wu, W., and Yang, C. (2011). Effects of Mn substitution on ferro- and piezoelectric properties of Bi_{0.86}Sm_{0.14}FeO₃ thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier B.V., 509(9), 3766–3770. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.017>
- Zhang, Y., Sun, H., Yang, C., Su, H., and Liu, X. (2019). Modulating Photovoltaic Conversion Efficiency of BiFeO₃-Based Ferroelectric Films by the Introduction of Electron Transport Layers. *ACS Applied Energy Materials*, 2(8), 5540–5546. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00722>
- Zheng, R. Y., Sim, C. H., Wang, J., and Ramakrishna, S. (2008). Effects of SRO buffer layer on multiferroic BiFeO₃ thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(10), 3240–3244. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02536.x>
- Zhou, Y., Chan, H. K., Lam, C. H., and Shin, F. G. (2005). Mechanisms of imprint effect on ferroelectric thin films. *Journal of Applied Physics*, 98(2), 0–9. <https://doi.org/10.1063/1.1984075>

